

SELEKTIVITÄT DER β -SPALTUNG VON ALKYL RADIKALEN

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

von

KURT KLENKE

Oldenburg 1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546312_0008

SELEKTIVITÄT DER β -SPALTUNG VON ALKYL RADIKALEN

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

von Kurt Klenke

geb. am 22. März 1954 in Bremen

Erstreferent: Priv.-Doz. Dr. Jürgen O. Metzger
Korreferent : Prof. Dr. Peter Köll
Tag der Disputation: 18. Mai 1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1983 bis November 1987 unter Betreuung von Herrn Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger im Teilbereich Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Universität Oldenburg durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Jürgen O. Metzger für die Themenstellung, die wissenschaftliche Anleitung und die betreuende Förderung meiner Arbeit.

Ich danke der DFG für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

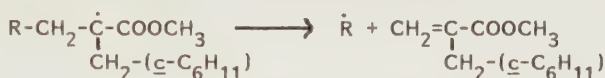
1.	Zusammenfassung	1
2.	Einleitung	3
3.	Allgemeines zur Arbeitsmethode und Meßergebnisse	8
3.1	Umsetzung von 2-Methylenbuttersäuremethylester	12
3.2	Umsetzung von 2-Methylenhexansäuremethylester	16
3.3	Umsetzung von 2-Methylen-4-methylvaleriansäure-methylester	20
3.4	Umsetzung von 2-Methylen-4-phenylbuttersäure-methylester	24
3.5	Umsetzung von 2-Methylglutarsäuredimethylester	28
3.6	Umsetzung von 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäure-methylester	32
3.7	Umsetzung von 2-Methylen-3-methylvaleriansäure-methylester	36
3.8	Umsetzung von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten	42
3.9	Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten	48
3.10	Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten	54
3.11	Umsetzung von 2-Methyl-3-methylenpentan	60
3.12	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-methylenpentan	64
3.13	Umsetzung von 2,2,4-Trimethyl-3-methylenpentan	67
4.	Diskussion der Ergebnisse	70
4.1	Einfluß der Stabilität des Produktradikals auf die β -Spaltung	70

4.2	Einfluß polarer Substituenteneffekte auf die β -Spaltung	80
4.3	Einfluß polarer Substituenteneffekte auf die Stereochemie der β -Spaltung	96
4.4	Einfluß sterischer Substituenteneffekte auf die β -Spaltung	105
4.5	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	123
5.	Experimenteller Teil	127
5.1	HP-HT-Apparatur/Arbeitsweise	128
5.2	Gaschromatographie	130
5.3	Versuche zur relativen Geschwindigkeit der Fragmentierung	135
5.4	Versuche zum Einfluß polarer Effekte	146
5.5	Versuche zum Einfluß sterischer Effekte	164
5.6	Synthesen	178
6.	Literaturverzeichnis	195

Lebenslauf

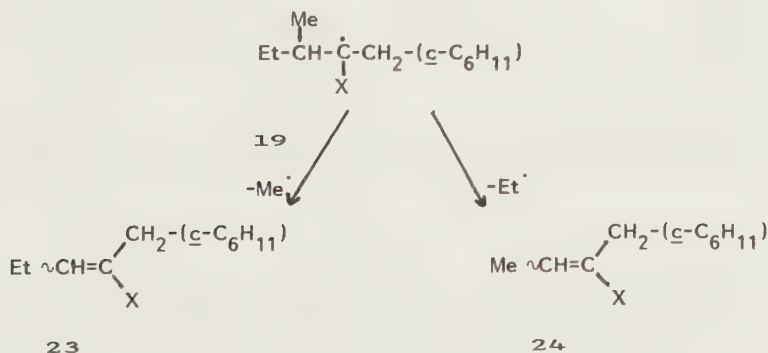
1. Zusammenfassung

Die Selektivität der radikalischen β -Spaltung wird im Wesentlichen durch die Stabilität der abgespaltenen Alkylradikale bestimmt.



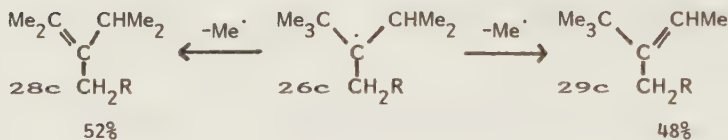
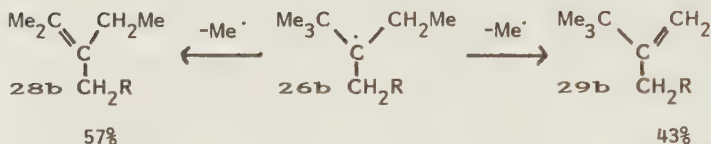
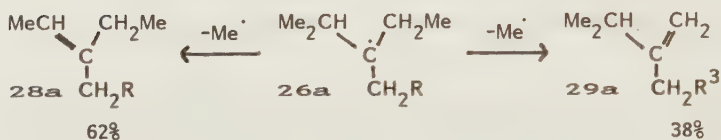
Polare und sterische Substituenteneffekte spielen darüberhinaus eine bedeutende Rolle. Der Einfluß polarer Effekte wurde in einer intramolekularen Konkurrenzreaktion der Eliminierung von Methyl versus Ethyl untersucht. Je elektrophiler (nucleophiler) das Eduktradikal **19** ist, umso leichter (schwerer) wird das nucleophilere Ethylradikal abgespalten, umso größer (kleiner) ist die Selektivität der Abspaltung Ethyl/Methyl.

Das reaktivere Carboxymethylradikal **19a** eliminiert selektiver als das weniger reaktive Benzylradikal **19b**.



a	b	c	d
X : COOMe	C ₆ H ₅	p-MeO-C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄

Der Einfluß sterischer Substituenteneffekte auf die β -Spaltung wurde ebenfalls in einer intramolekularen Konkurrenzreaktion untersucht. Die Radikale **26a-c** eliminieren bevorzugt - normiert auf eine Methylgruppe - ein Methylradikal von der niedriger substituierten Alkylgruppe. Substituenten am Reaktionszentrum, an dem die β -Spaltung erfolgt, verlangsamen durch ihren sterischen Effekt die Fragmentierung.



Reaktionsbedingungen: 0.01 mol des entsprechenden Alkens in Cyclohexan. 400°C; 200 bar; Reaktionszeit 20.5 - 23 min.

Polare und sterische Substituenteneffekte beeinflussen die β -Spaltung in der gleichen Weise, wie sie die radikalische Addition beeinflussen.

2. Einleitung

Die β -Spaltung von Radikalen ist eine lange bekannte Reaktion und spielt eine wichtige Rolle im komplexen Reaktionsgeschehen der Pyrolyse, Verbrennung, Photooxidation, des thermischen Polymerabbaus und anderer Prozesse.¹⁾

Die Bedeutung der β -Spaltung von Radikalen wird ebenfalls durch ihre zunehmende Anwendung²⁾ in der präparativen Synthese³⁾ demonstriert.⁴⁾ Als Beispiel seien hier die insbesondere von *Barton* entwickelten Methoden zur Desoxygenierung von primären⁵⁾, sekundären⁶⁾ und tertiären Alkoholen⁷⁾ genannt. Die radikalische Desoxygenierung verläuft nach dem in Abb. 2.1 dargestellten Schema über die Reduktion verschiedener Derivate von Alkoholen mit Tri-n-butylzinnhydrid (Barton-McCombie-Reaktion).⁸⁾

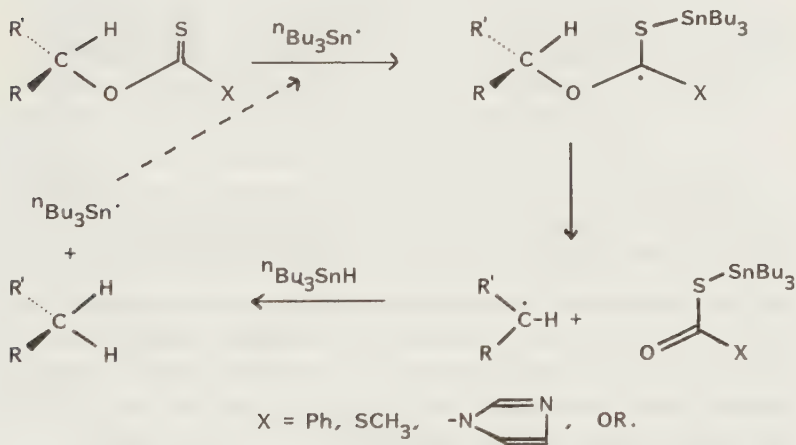


Abb. 2.1 Radikalische Desoxygenierung sekundärer Alkohole.¹³⁾

Bei diesem Prozeß greift ein Radikal ($n\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$) am Schwefelatom der $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung an. Das gebildete Eduktradikal zerfällt in einer β -Spaltung in ein Alkylradikal und eine Carbonylverbindung. Anschließende H-Abstraktion vom eingesetzten Tri-n-butylzinnhydrid führt zur Bildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs.

Die beschriebene radikalische Desoxygenierung findet breite Anwendung in der Synthese von Naturstoffen,⁹⁾ insbesondere auf dem Gebiet der Kohlenhydratchemie.¹⁰⁾ So lassen sich sekundäre Hydroxylgruppen in Kohlenhydraten im allgemeinen nur sehr schwer auf klassischem (ionischem) Wege durch Wasserstoff austauschen.¹¹⁾ Die Abb. 2.2 gibt ein Beispiel für eine regioselektive Desoxygenierung an C(5) eines Glucofuranosylderivates (Thiocarbonat) durch Umsetzung mit Tri-n-butylzinnhydrid.¹²⁾

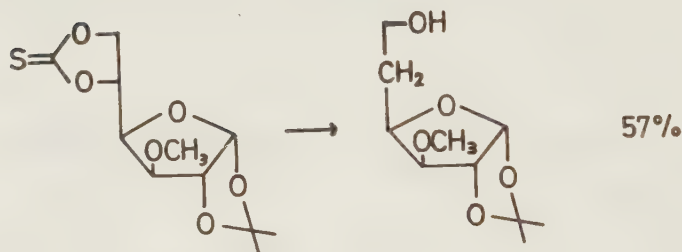
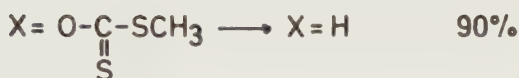
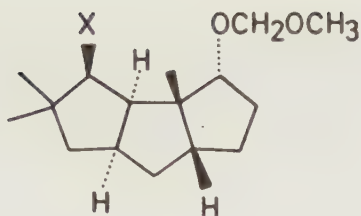


Abb. 2.2 Regioselektive, radikalische Desoxygenierung.¹³⁾

Es wird ausschließlich das C(5)-Desoxyderivat gebildet, was wahrscheinlich auf die größere Stabilität des sekundären C(5)-Radikals gegenüber dem primären C(6)-Radikal zurückzuführen ist. Die radikalische Desoxygenierung primärer Hydroxylgruppen erfolgt erst bei wesentlich höheren Temperaturen.⁵⁾

Als weiteres Beispiel für die präparativ nützliche Anwendung der β -Spaltung von Radikalen sei die in Abb. 2.3 dargestellte Umsetzung eines sterisch gehinderten, tricyclischen Alkohols gezeigt.



Die Umsetzung des Alkohol-Derivats (Xanthogenat) mit Tri-*n*-butylzinnhydrid ergibt in 90%iger Ausbeute das gewünschte Desoxy-Produkt. Gleich gute Ausbeuten werden bei der Umwandlung tertiärer Alkohol-derivate in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erzielt.⁷⁾

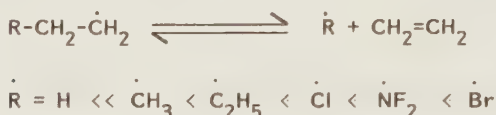
Die geschilderten Beispiele machen deutlich, daß die β -Spaltung von Radikalen unter bestimmten Bedingungen sehr selektiv verlaufen kann. Es erscheint daher geboten, zu untersuchen, welche Faktoren die Reaktivität und die Selektivität der β -Spaltung beeinflussen.

Die β -Spaltung von Alkylradikalen stellt die Umkehrung der Addition von Radikalen an Alkene dar:



Die radikalische Addition ist wegen ihrer großen Bedeutung u.a. in der radikalischen Polymerisation sehr genau untersucht. Im Gegensatz dazu ist die β -Spaltung als eher ungern gesehene Rückreaktion relativ wenig untersucht. In einem 1968 von Kerr und Lloyd¹⁵⁾ veröffentlichten Übersichtsartikel werden ca. 50 Beispiele für die β -Spaltung

aufgeführt. Besonders auffällig ist, daß nur acht Beispiele für die C-C-β-Spaltungen von Alkylradikalen behandelt werden, obwohl gerade die C-C-β-Spaltungen besonders wichtig für die oben genannten Prozesse sind. Aus den von *Kerr* und *Lloyd* zusammengestellten kinetischen Daten der Fragmentierung verschiedener Radikale ergibt sich eine Reihenfolge der β-Spaltung von:



Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den von verschiedenen Autoren gemessenen relativen Geschwindigkeiten der Fragmentierung von t-Alkoxyradikalen. So fand *Walling*¹⁶⁾ bei seinen Untersuchungen zur β-Spaltung von t-Alkoxyradikalen die folgende Reihe von Austrittsgruppen:



$\dot{R}'$	:	$\dot{C}H_3$	$\dot{C}_2H_5$	$i-\dot{C}_3H_7$	$\dot{C}H_2C_6H_5$	$t-\dot{C}_4H_9$
$k_{\beta, rel.}$	:	1	104	3800	12500	> 15000

Für primäre Alkylradikale wurde eine Reihe Et > n-Prop. > n-But. > i-But. > Neopentyl gefunden.

Die auftretenden großen Reaktivitätsunterschiede wurden durch die relativ großen Stabilitätsunterschiede der abgespaltenen Radikale erklärt. Die Reaktivität der Fragmentierung wird also vorwiegend durch die Stabilität der Produktradikale bestimmt.¹⁷⁾ Deutliche Abweichungen treten allerdings in der Reihe der primären Alkylradikale auf. So wird das Neopentylradikal langsamer abgespalten als

das Ethylradikal.

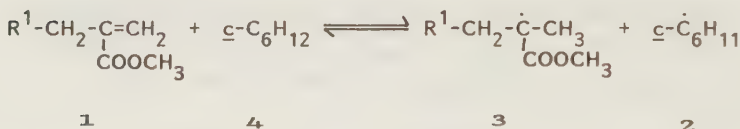
Die β -Spaltung stellt, wie bereits gesagt, die Umkehrung der Addition von Alkylradikalen an Alkene dar. Die Addition wird, wie Untersuchungen von *Tedder*¹⁸⁾ und *Giese*¹⁹⁾ gezeigt haben, außerordentlich stark durch polare und sterische Effekte der Substituenten am Alken und am Radikal beeinflusst; d.h., polare²⁰⁾ und sterische Effekte beeinflussen Reaktivität und Selektivität der radikalischen Addition.²¹⁾ Die gleichen Effekte müssen sich demnach auch auf die Rückreaktion, die β -Spaltung, auswirken. Insbesondere sterische Effekte, die die Selektivität der radikalischen Addition entscheidend bestimmen, sind bei Untersuchungen zur β -Spaltung von Radikalen bisher kaum beachtet worden. Hinweise, daß sterische Effekte die Fragmentierung von Radikalen entscheidend beeinflussen können sind auch in der Literatur zu finden, beispielsweise bei S_H -Reaktionen an Zinn²²⁾ und Boralkylen²³⁾ (α -Spaltung).

Es erscheint daher reizvoll und nützlich "Regeln für die β -Spaltung" aufzustellen in Umkehrung der Regeln von *Tedder*¹⁸⁾ für die Additionsreaktion und diese Regeln experimentell zu überprüfen.

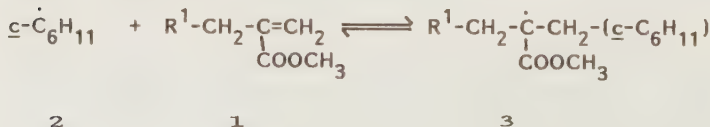
3. Allgemeines zur Arbeitsmethode und Meßergebnisse

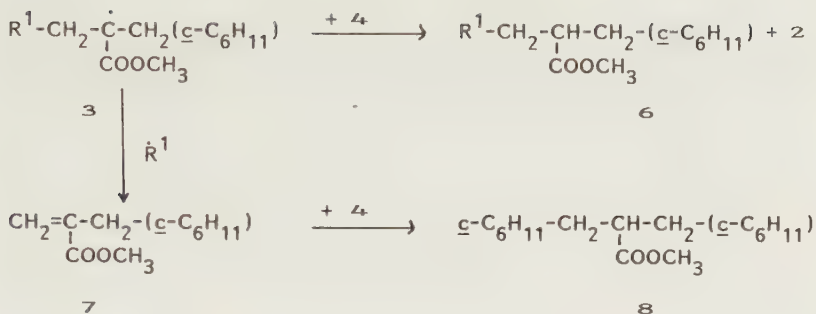
Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Reaktionen wurden sämtlich in der von Metzger und Köll²⁴⁾ entwickelten Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsapparatur (HP-HT-Reaktor) durchgeführt.²⁵⁾ Als Reaktor kam eine handelsübliche Edelstahlkapillare (Länge ca. 10 bzw. 20 m) mit einem experimentell ermittelten Volumen von 4,3 bzw. 9,1 ml zum Einsatz. Weitere Einzelheiten zu den Reaktionsbedingungen sind den Tab. 3.1.1 - 3.13.1 zu entnehmen.

Zur Untersuchung der β -Spaltung von Alkylradikalen²⁶⁾ wurden die intermediären Eduktradikale 3 durch Umsetzung von Cyclohexan bzw. Cyclopentan mit verschiedenen Alkenen (1a - f) im Temperaturbereich von 300 - 450°C erzeugt. Bei erhöhter Temperatur symproportionieren Alkan und Alken²⁷⁾ zu zwei Alkylradikalen in Umkehrung der bekannten Disproportionierung.²⁸⁾



Die anschließende Addition des Cyclohexylradikals (2) an das Alken 1 ergibt das tertiäre Alkylradikal 3, das unter H-Übertragung zum Produkt 6 reagieren kann. Das Radikal 3 kann auch unter β -Spaltung in zwei Richtungen zerfallen: 1. Die Abspaltung eines Radikals 2 entspricht der Umkehr der Addition. 2. Die Abspaltung eines Radikals R^1 ergibt das neue, unterscheidbare Alken 7, das unter Addition von Alkan 4 zum Produkt 8 weiterreagieren kann.

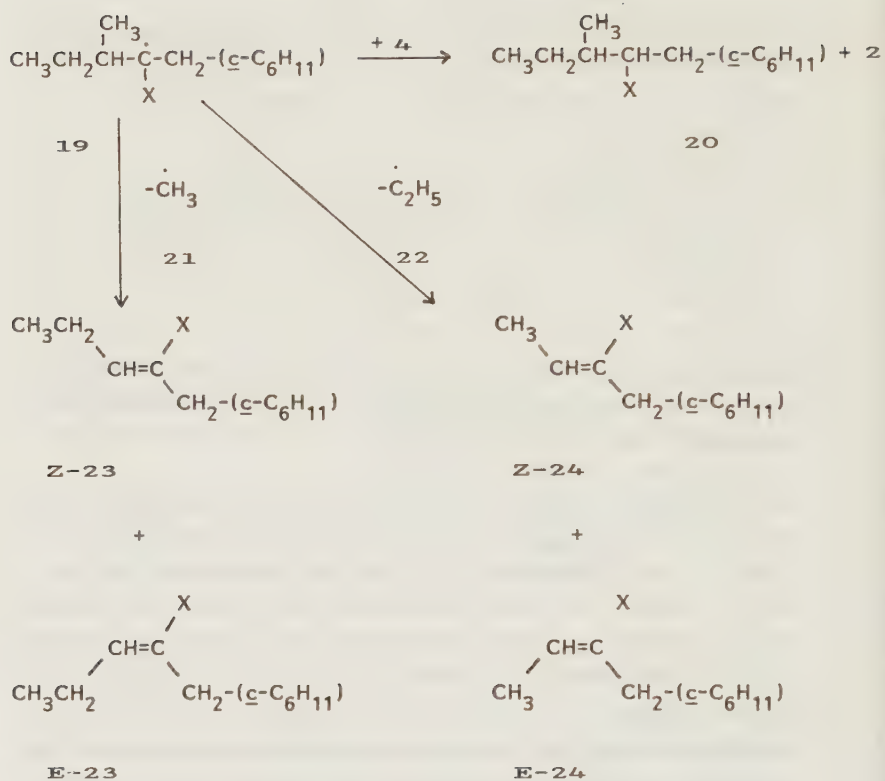




Das Verhältnis der Produkte 6 / (7+8) entspricht dem Verhältnis von H-Transfer/β-Spaltung (Vergl. Tab. 3.1.1 - 3.6.1) und sinkt mit steigender Temperatur, da die β-Spaltung eine höhere Aktivierungsenergie als der H-Transfer besitzt.

Die in den Abb. 3.1.3 - 3.6.3 dargestellten Arrheniusdiagramme ergeben sich durch Auftragung von $\ln (\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung} \cdot [\text{Alkan}])$ gegen $1/T$. Aus der Steigung der jeweiligen Ausgleichsgeraden läßt sich die Differenz der Aktivierungsenergie von H-Transfer - β-Spaltung ($E_{\text{H-}\beta}$) ermitteln. Aus dem y-Achsenabschnitt der jeweiligen Geraden kann das Verhältnis der A-Faktoren von H-Transfer/β-Spaltung (A_{H}/A_{β}) bestimmt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses polarer Substituenteneffekte auf die β-Spaltung von Alkylradikalen wurden die in Abb. 3.1 dargestellten Systeme umgesetzt. (vergl. Abschn. 3.7 - 3.10).



	a	b	c	d
X:	COOCH ₃	C ₆ H ₅	p-OCH ₃ -C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄

Abb. 3.1

Die Abb. 3.1 zeigt schematisch den Reaktionsweg der β -Spaltung der Alkylradikale 19 zu den Produkten 23 und 24. Dieses System ermöglicht die Untersuchung der β -Spaltung in intramolekularer Konkurrenzreaktion ($\dot{\text{C}}_2\text{H}_5/\dot{\text{C}}\text{H}_3$). Eine Folgereaktion (Addition von Cyclohexan) der Produktalkene 23 und 24 wird nicht beobachtet (vergl. Abschn. 3.7 - 3.10).

Zur Untersuchung des Einflusses sterischer Substituenteneffekte auf die β -Spaltung von Alkylradikalen wurden die in Abb. 3.2 dargestellten Systeme umgesetzt (vergl. Abschn. 3.11. - 3.13).

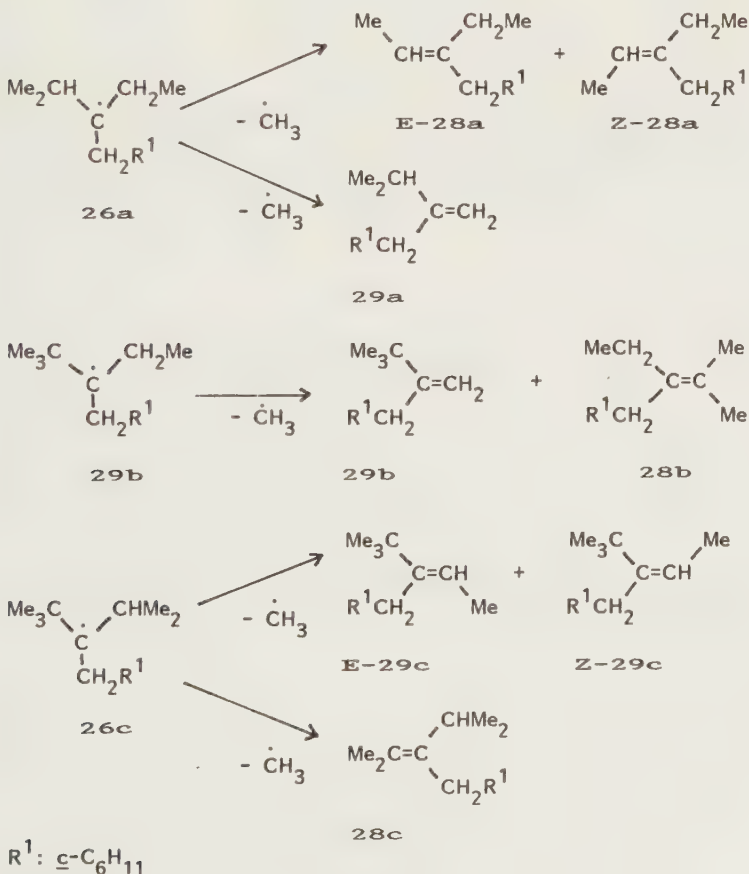


Abb. 3.2

Tab. 3.1.1 Umsetzung von 2-Methylenbuttersäuremethylester (1a).
Ausbeuten und Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung.^{a)}

Nr.	T [°C]	6a	7	8	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}
1	300	18.89			
2	350	34.78	1.47		23.7
3	375	40.45	2.63		15.4
4	400	46.78	3.64		12.9
5	425	47.16	4.35	0.5	9.7
6	450	45.4	5.7	0.7	7.1

a) Reaktionsbedingungen: 0.05 mol/l 1a in 4; 200 bar; Produkte in mol-% bezogen auf eingesetztes 1a; Reaktionszeit : 95 s.

b) 6a/7+8

Die Abb. 3.1.2 zeigt die Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Aus dem in Abb. 3.1.3 dargestellten Arrheniusdiagramm errechnet sich die Gleichung der Ausgleichsgeraden (Korrelationskoeffizient $r = 0.99$) zu:

Gl. 3.1.3 $\ln y = -5.0 \pm 0.5 + 32.900 \pm 2.800/8.31 T$

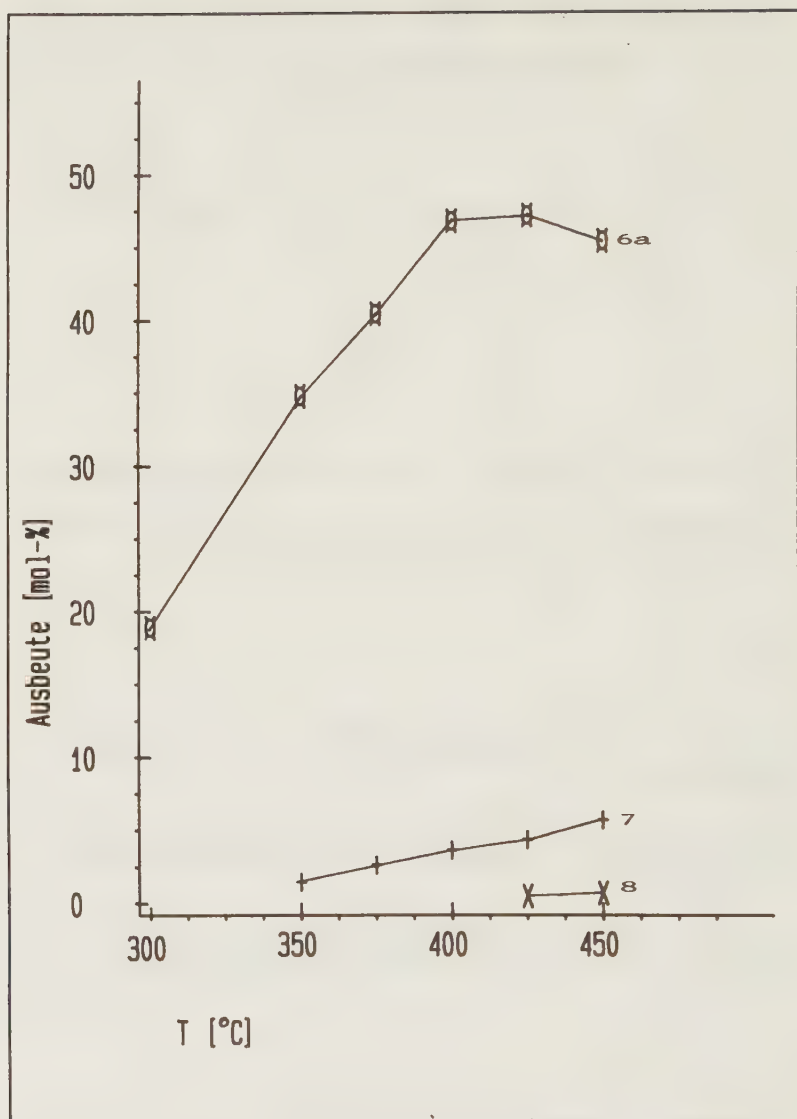


Abb. 3.1.2 Umsetzung von 2-Methylenbuttersäuremethylester (1a).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

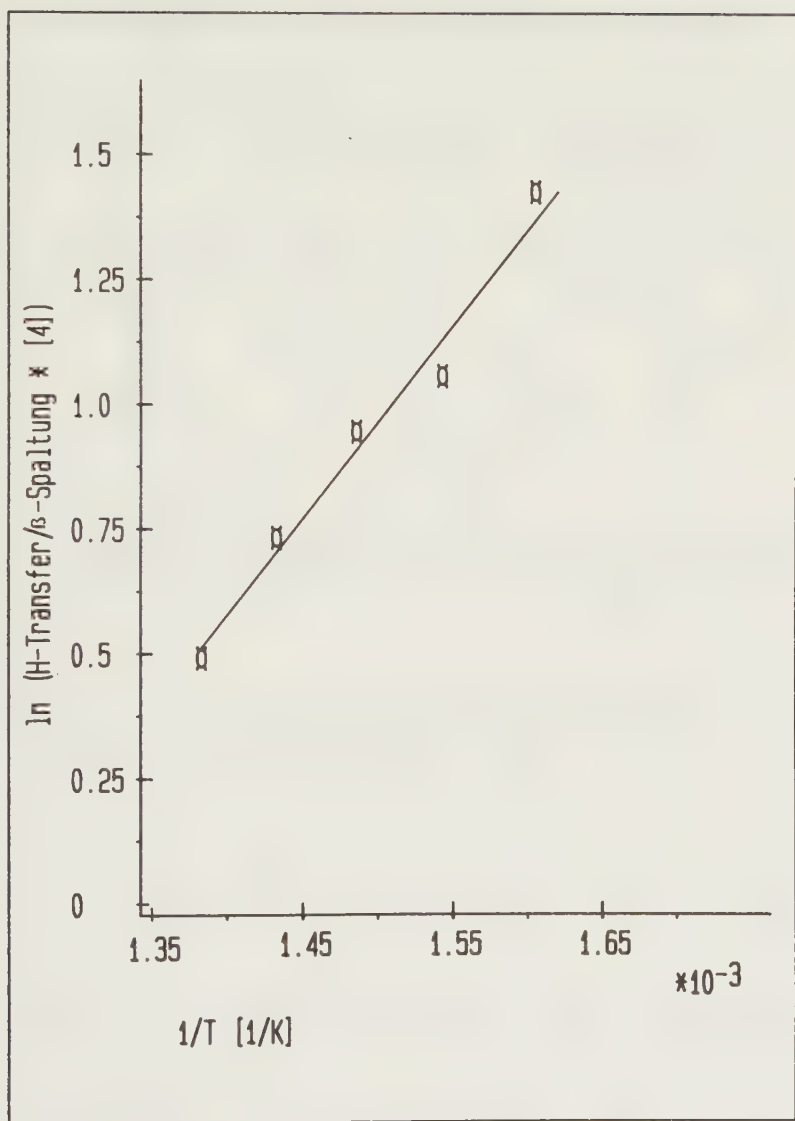


Abb. 3.1.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 2-Methylenbuttersäuremethylester (1a).

Tab. 3.2.1 Umsetzung von 2-Methylenhexansäuremethylester (**1b**).
Ausbeuten und Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung^{a)}

Nr.	T [°C]	6b	7	8	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}
7	300	6.89	0.98		7.03
8	350	13.24	3.78		3.5
9	400	19.48	10.92		1.78
10	425	24.0	14.78	1.39	1.48
11	450	22.8	16.04	2.25	1.25

a) Reaktionsbedingungen: 0.08 mol/l **1b** in **4** ; 200 bar; Produkte
in mol-% bezogen auf eingesetztes **1b**; Reaktionszeit : 90 s.

b) **6b** / (**7** + **8**).

Aus dem in Abb. 3.2.3 dargestellten Arrheniusdiagramm ergibt sich
die Gleichung der Ausgleichsgeraden (Korrelationskoeffizient
 $r = 0.99$) zu:

Gl. 3.2.3 $\ln y = -6.7 \pm 0.4 + 32.000 \pm 2.200 / 8.31 T$

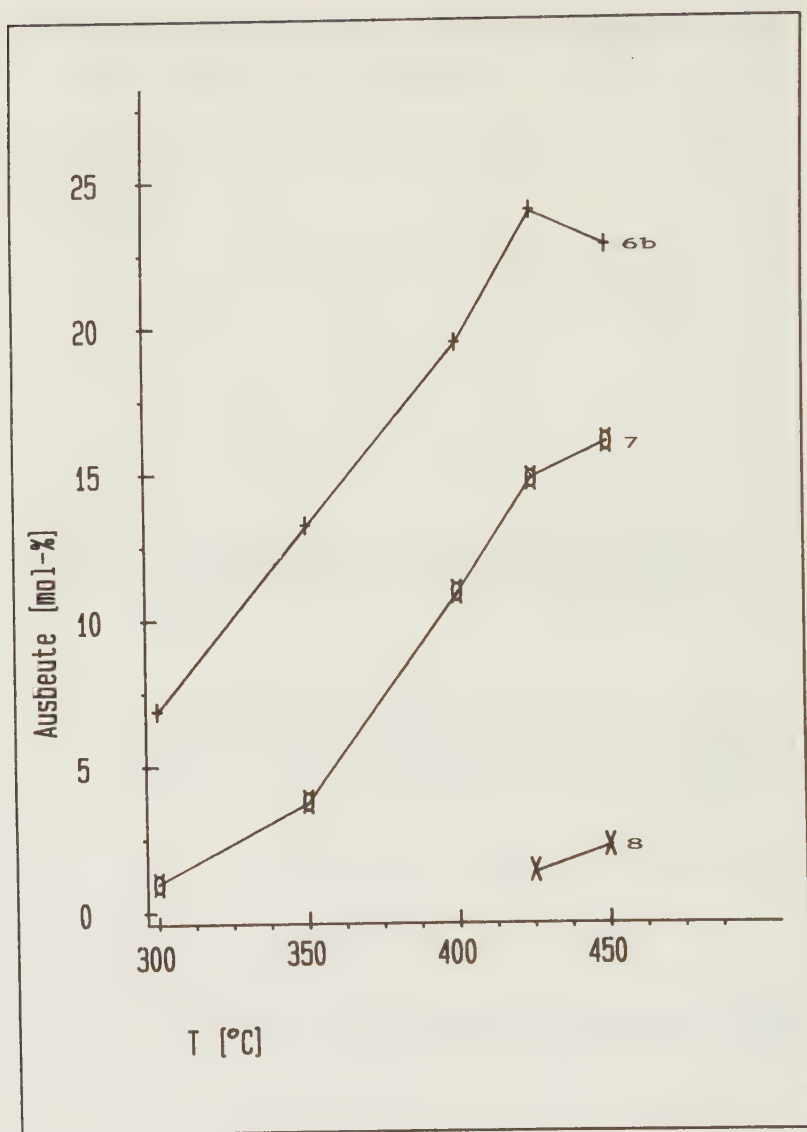


Abb. 3.2.2 Umsetzung von 2-Methylenhexansäuremethylester (1b).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

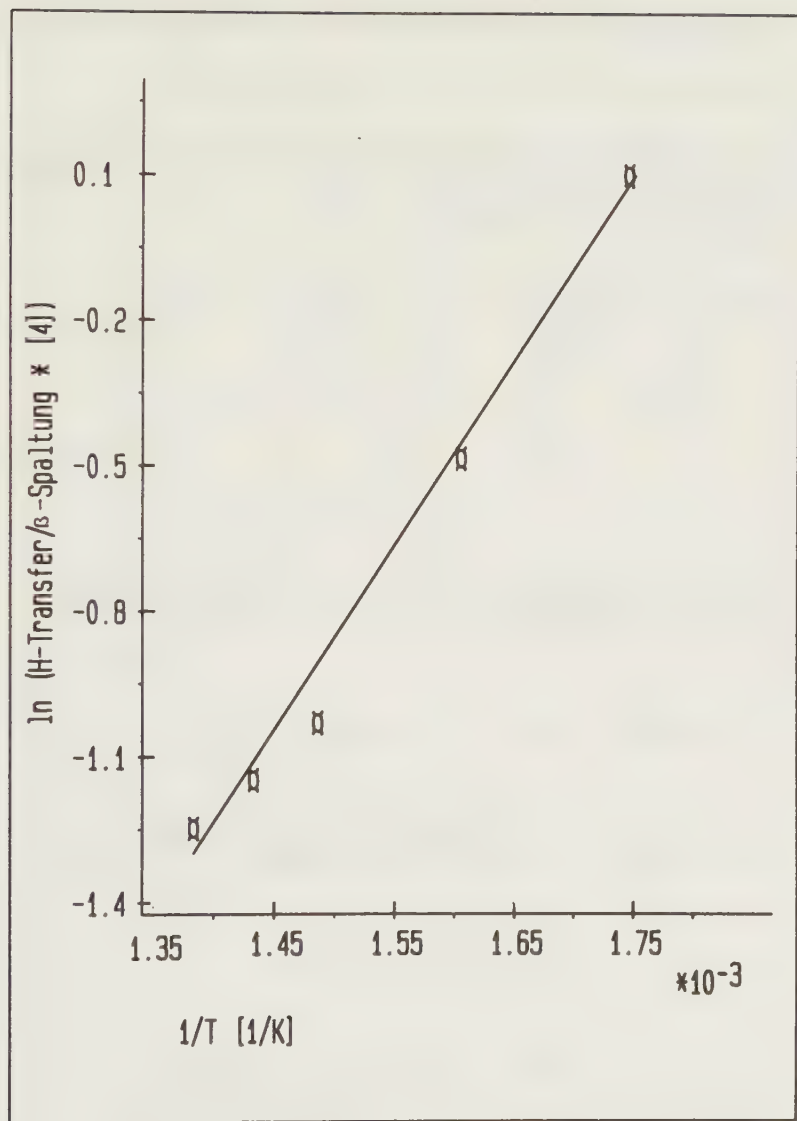


Abb. 3.2.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 2-Methylenhexansäuremethylester (1b).

3.3 Umsetzung von Cyclohexan mit 2-Methylen-4-methylvaleriansäure-methylester.

Bei der Umsetzung von 2-Methylen-4-methylvaleriansäuremethylester **1c** in Cyclohexan konnten die in Abb. 3.2.1 aufgeführten Produkte massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

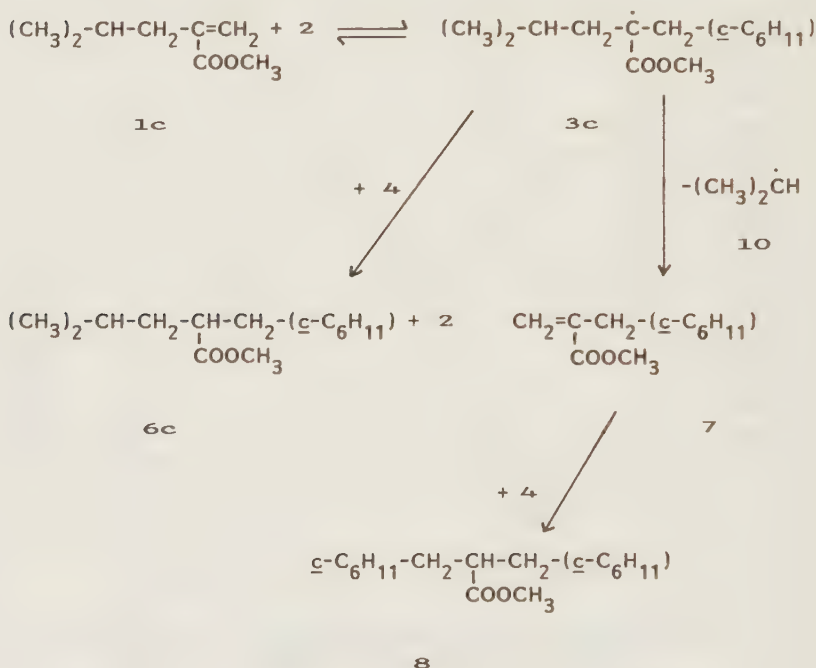


Abb. 3.2.1

In der Tab. 3.3.1 werden die Ausbeuten der Produkte **6c - 8**, sowie das Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung angegeben.

Tab. 3.3.1 Umsetzung von 2-Methylen-4-methylvaleriansäuremethylester (**1c**).

Ausbeuten und Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung^{a)}

Nr.	T [°C]	6c	7	8	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}
12	300	6.6	14.43	1.31	0.42
13	350	6.3	21.56	2.17	0.27
14	375	8.35	29.8	5.33	0.24
15	400	9.39	35.74	8.86	0.21
16	425	7.59	32.35	10.35	0.18
17	450	6.8	27.66	11.86	0.17

a) Reaktionsbedingungen: 0.05 mol/l **1c** in **4** ; 200 bar; Produkte in mol-% bezogen auf eingesetztes **1c**; Reaktionszeit: 100 s.

b) $6c / (7 + 8)$.

Die Abb. 3.3.2 zeigt die Ausbeuten der Produkte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Aus dem in Abb. 3.3.3 dargestellten Arrheniusdiagramm der oben genannten Umsetzung ergibt sich die Gleichung der Ausgleichsgeraden ($r = 0.98$) zu:

Gl. 3.3.3 $\ln y = -5.7 \pm 0.3 + 14.300 \pm 1.500/8.31 T$

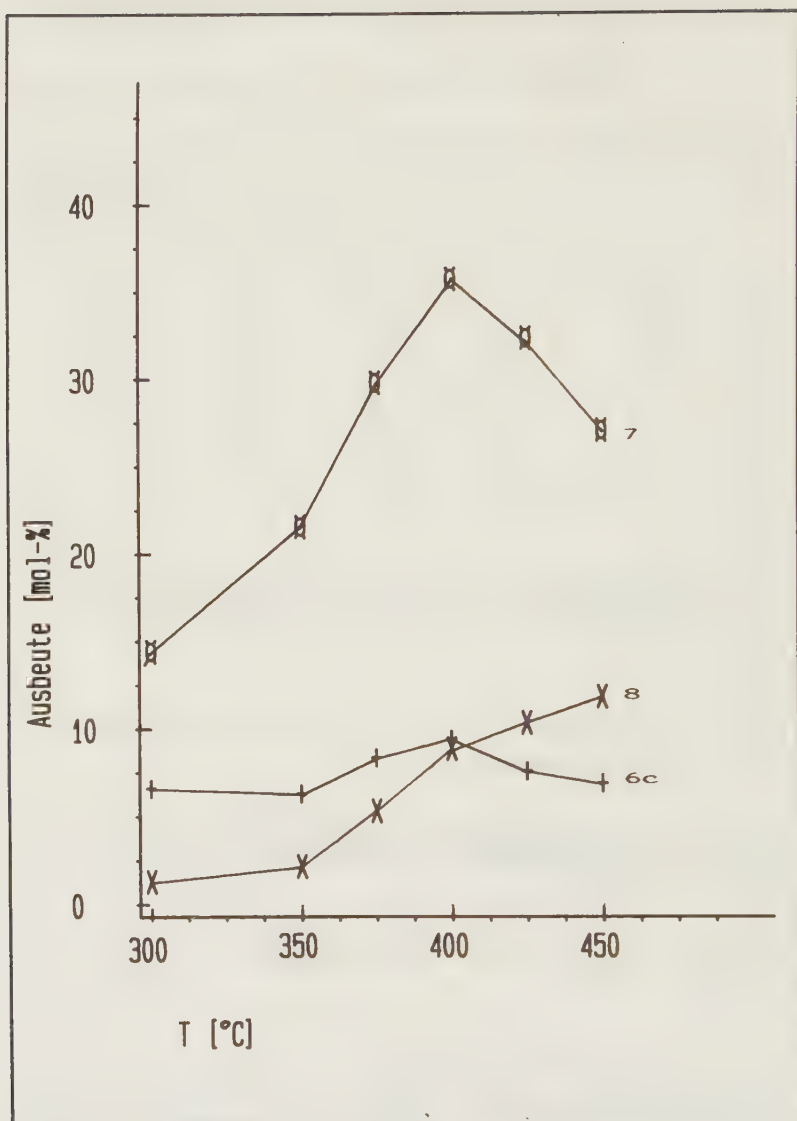


Abb. 3.3.2 Umsetzung von 2-Methylen-4-methylvaleriansäuremethylester (1c).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

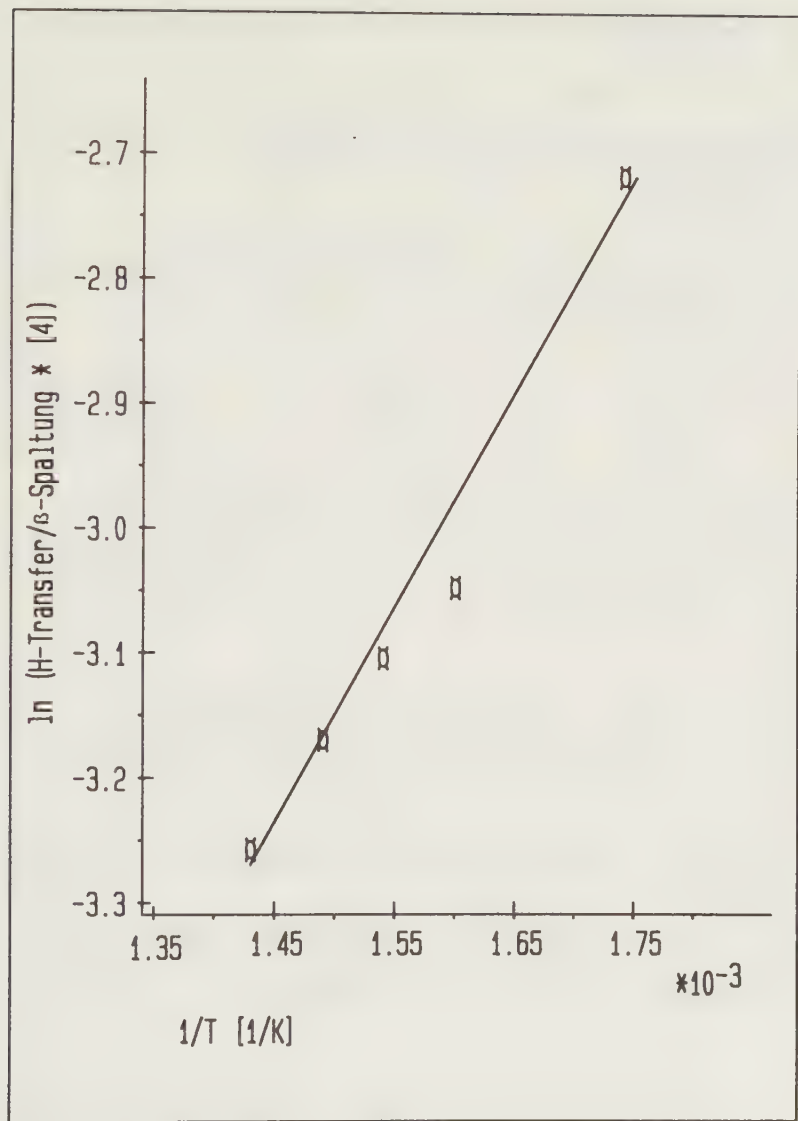


Abb. 3.3.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 2-Methylen-4-methylvaleriansäuremethylester (1c).

3.4 Umsetzung von Cyclohexan mit 2-Methylen-4-phenylbuttersäuremethylester.

Die Umsetzung von 2-Methylen-4-phenylbuttersäuremethylester (1d) ergab die in Abb. 3.4.1 dargestellten Produkte.

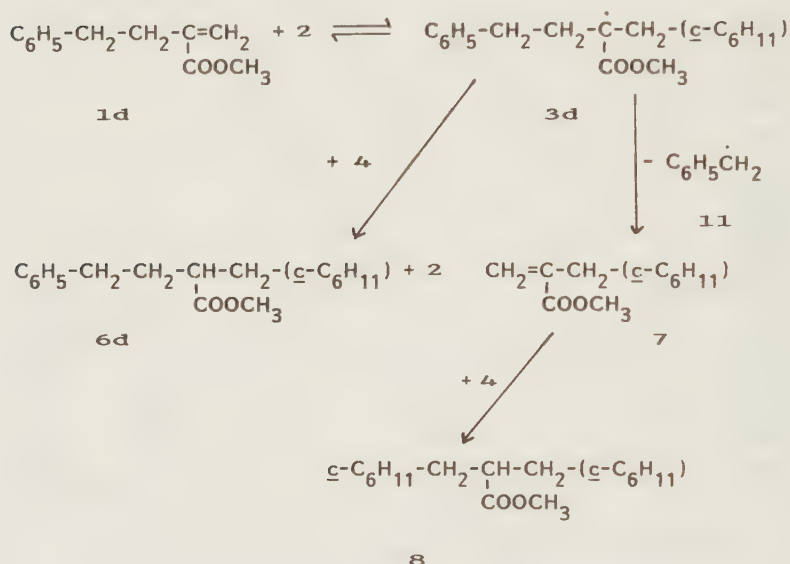


Abb. 3.4.1

Die Ausbeuten der Produkte sowie das Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung sind in der Tab. 3.4.1 dargestellt.

Tab. 3.4.1 Umsetzung von 2-Methylen-4-phenylbuttersäuremethylester (**1d**).
Ausbeuten und Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung^{a)}

Nr.	T [°C]	6d	7	8	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}
18	300	0.85	11.23		7.6×10^{-2}
19	350	1.26	21.18	1.03	5.7×10^{-2}
20	375	1.62	32.38	2.0	4.7×10^{-2}
21	400	2.17	43.5	5.64	4.4×10^{-2}
22	425	2.77	49.87	17.43	4.1×10^{-2}
23	450	2.5	37.58	31.42	3.6×10^{-2}

a) Reaktionsbedingungen: 0.05 mol/l **1d** in **4** ; 200 bar; Produkte in mol-% bezogen auf eingesetztes **1d** ; Reaktionszeit : 90 s.

b) $\mathbf{6d} / (\mathbf{7} + \mathbf{8})$.

In Abb. 3.4.2 werden die Ausbeuten der Produkte **6d** , **7** und **8** in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt.

Gl. 3.4.3 ergibt sich aus dem in Abb. 3.4.3 dargestellten Arrheniusdiagramm der oben genannten Umsetzung ($r = 0.98$) zu:

Gl. 3.4.3 $\ln y = -6.4 \pm 0.2 + 9.700 \pm 1.000 / 8.31 \text{ T}$

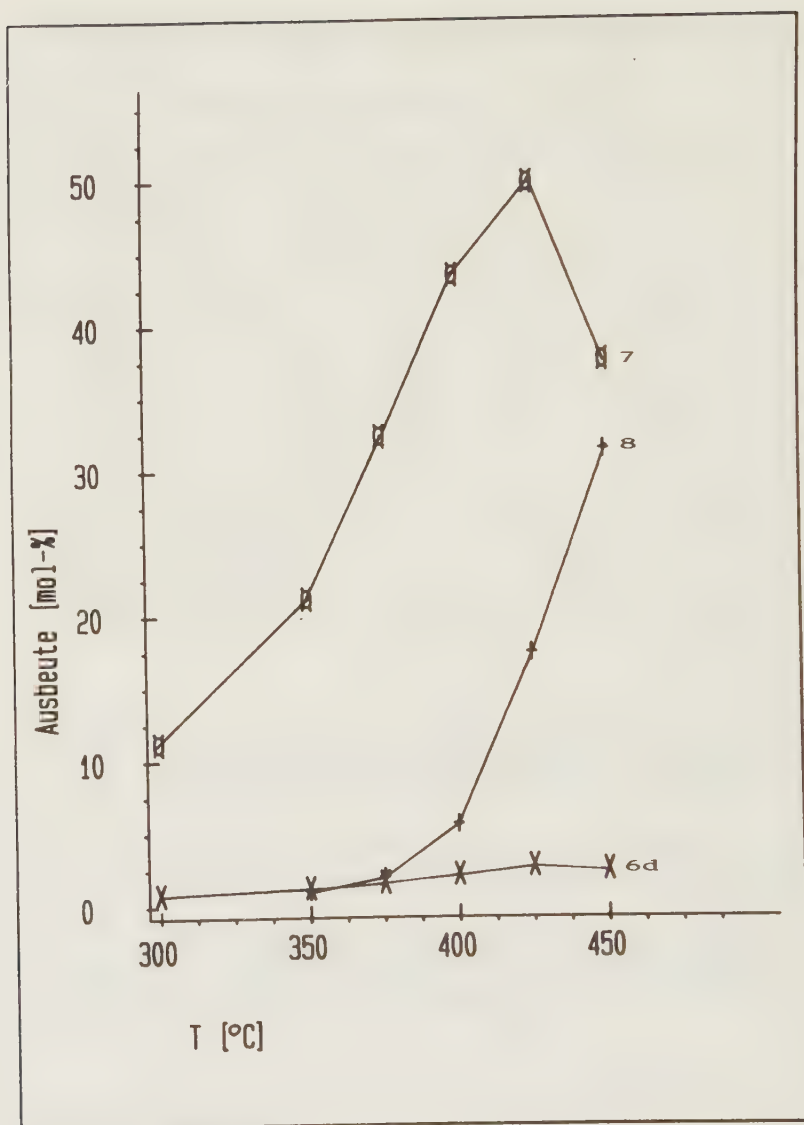


Abb. 3.4.2 Umsetzung von 2-Methylen-4-phenylbuttersäuremethylester (1d).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

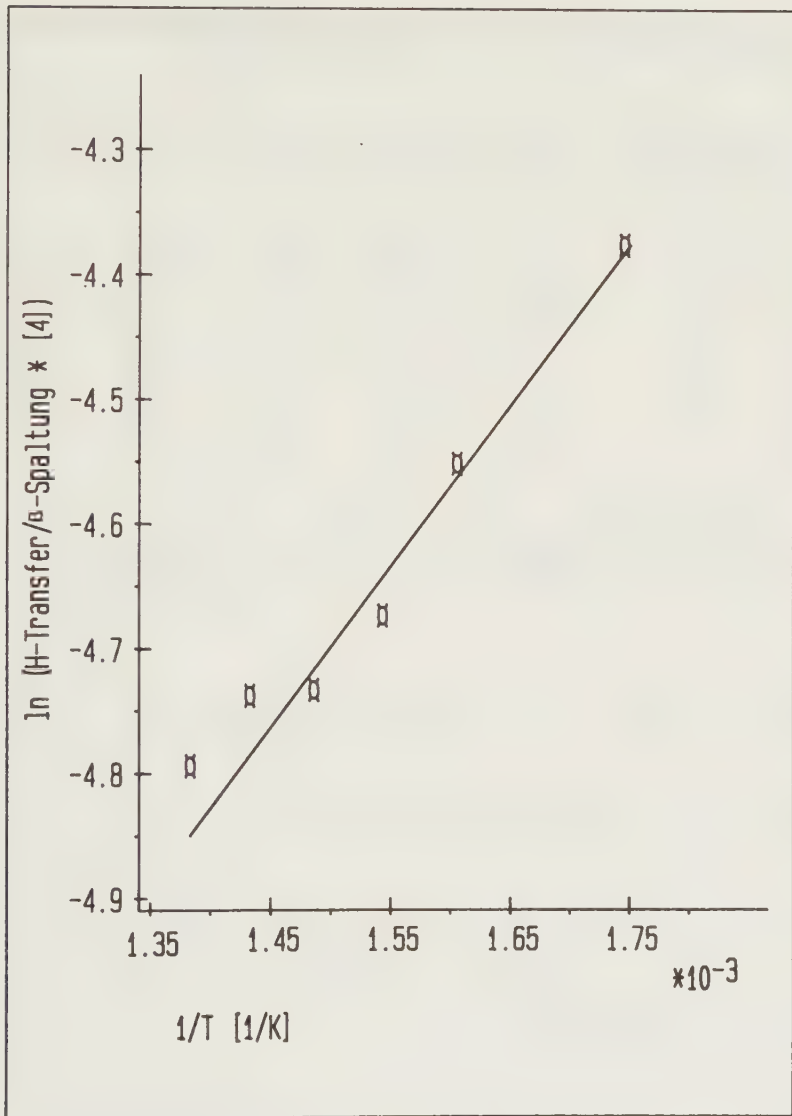


Abb. 3.4.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 2-Methylen-4-phenylbuttersäuremethylester (1d).

3.5 Umsetzung von Cyclohexan mit 2-Methylenglutarsäuredimethylester.

Die Umsetzung von 2-Methylenglutarsäuredimethylester (1e) in Cyclohexan führt zu den in Abb. 3.5.1 dargestellten Produkten.

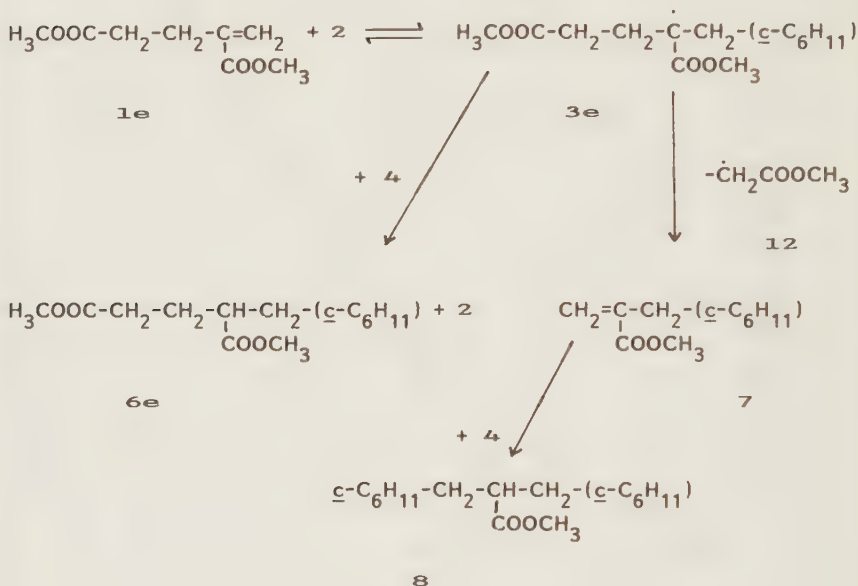


Abb. 3.5.1

Die gemessenen Werte der oben genannten Reaktion sind in Tab. 3.5.1 zusammengefaßt.

Tab. 3.5.1 Umsetzung von 2-Methylglutarsäuredimethylester (**1e**).
Ausbeuten und Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung^{a)}

Nr.	T [°C]	6e	7	8	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}
24	300	13.78	6.48	0.47	1.98
25	350	19.11	14.34	2.12	1.16
26	375	19.93	16.81	3.42	0.99
27	400	21.57	18.37	6.52	0.87
28	425	19.42	16.26	9.16	0.76
29	450	16.18	13.22	10.31	0.69

a) Reaktionsbedingungen: 0.05 mol/l **1e** in **4**; 200 bar; Produkte in mol-% bezogen auf eingesetztes **1e**; Reaktionszeit : ca. 100 s.

b) $6e / (7 + 8)$.

Die Abb. 3.5.2 zeigt die Ausbeuten der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus dem in Abb. 3.5.3 dargestellten Arrheniusdiagramm der beschriebenen Umsetzung ergibt sich die Gleichung der Ausgleichsgeraden ($r = 0.99$) zu:

Gl. 3.5.3 $\ln y = -4.9 \pm 0.3 + 17.800 \pm 1.600/8.31 T$

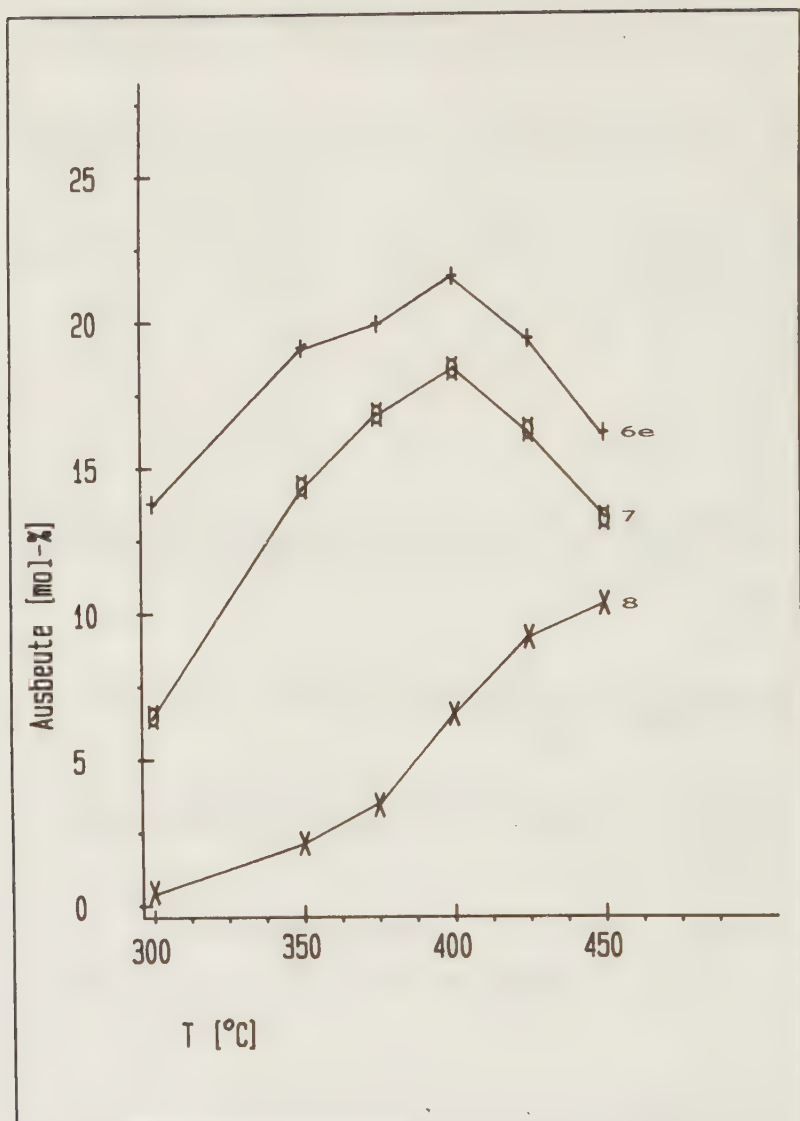


Abb. 3.5.2 Umsetzung von 2-Methylglutarsäuredimethylester (1e).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

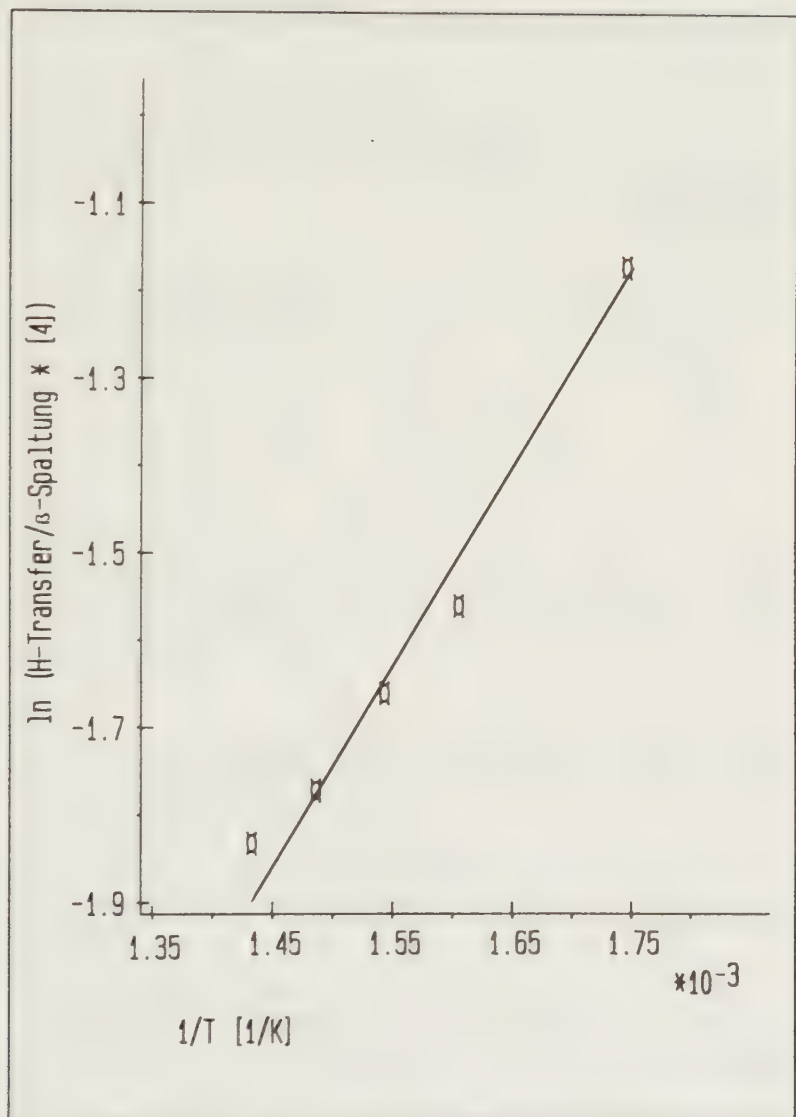


Abb. 3.5.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 2-Methylglutarsäuredimethylester (1e).

3.6 Umsetzung von Cyclopentan mit 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäure-methylester.

Nach Umsetzung von 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester (1f) in Cyclopentan konnten die in Abb. 3.6.1 aufgeführten Produkte identifiziert werden.

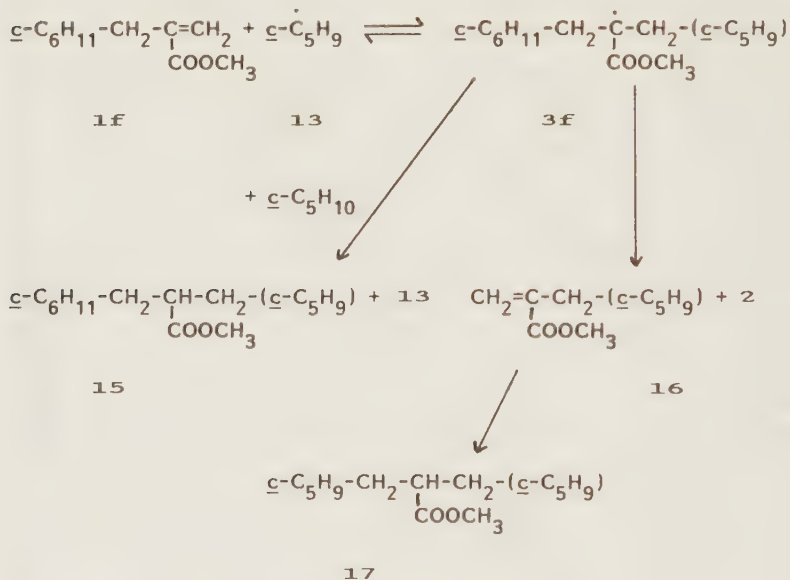


Abb. 3.6.1

In der Tab. 3.6.1 sind die Ausbeuten der jeweiligen, massenspektrometrisch identifizierten Produkte aufgeführt.

Tab. 3.6.1 Umsetzung von 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester (1f).

Ausbeuten und Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung^{b)}

Nr.	T [°C]	15	16	17	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}
30	300	6.36	3.15		2.02
31	350	9.82	8.34		1.18
32	375	11.11	12.05	0.79	0.87
33	400	12.35	17.33	1.51	0.66
34	425	12.91	21.91	2.41	0.53
35	450	12.03	25.7	3.14	0.42

a) Reaktionsbedingungen: 0.05 mol/l 1f in 14; 200 bar; Produkte in mol-% bezogen auf eingesetztes 1f; Reaktionszeit : 80 s.

b) 15 / (16+17).

Abb. 3.6.2 gibt die Ausbeute an jeweiligem Produkt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur wieder.

Aus dem in Abb. 3.6.3 dargestellten Arrheniusdiagramm errechnet sich die Gleichung der Ausgleichsgeraden ($r = 0.99$) zu:

Gl. 3.6.3 $\ln y = -7.0 \pm 0.1 + 27.800 \pm 600/8.31 T$

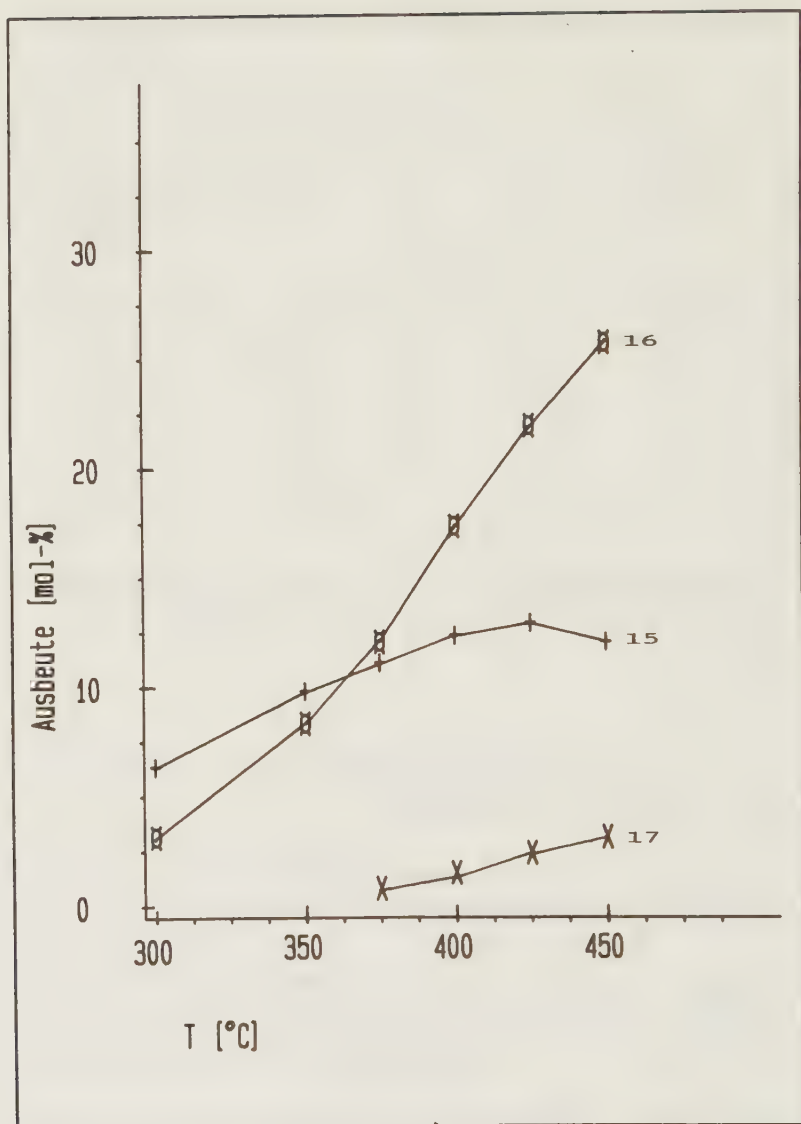


Abb. 3.6.2 Umsetzung von 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester (1f).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

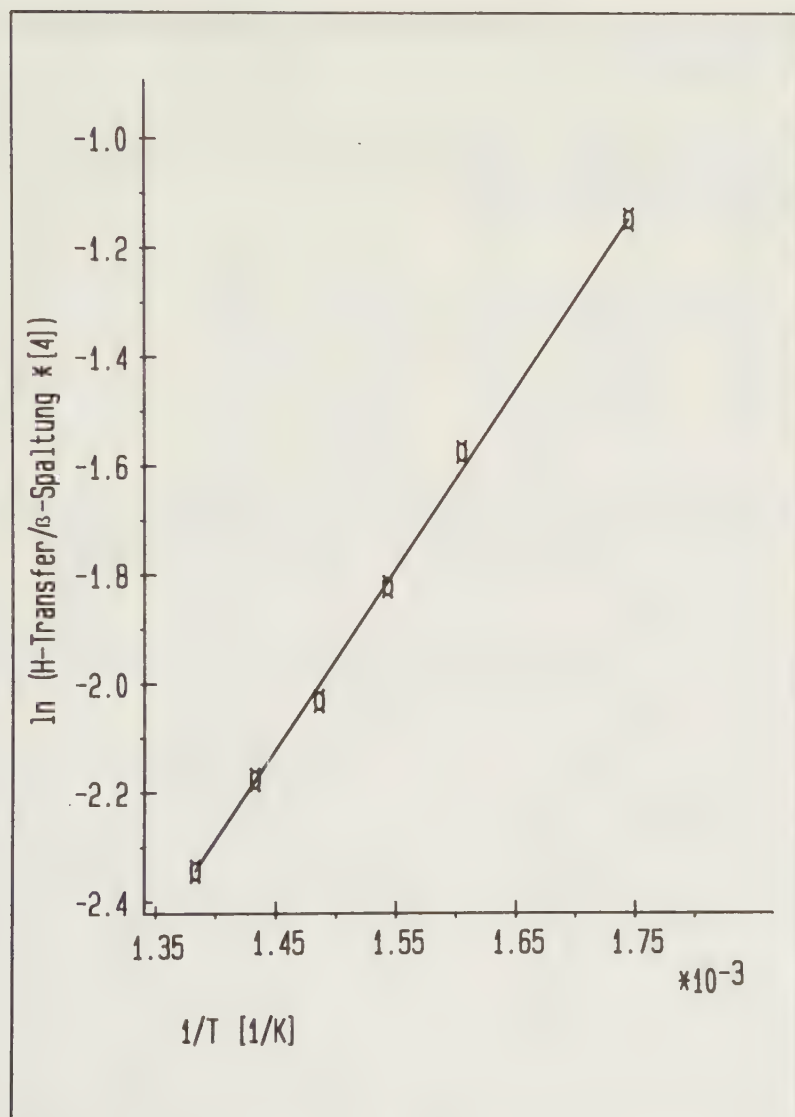


Abb. 3.6.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester (1F).

3.7 Umsetzung von Cyclohexan mit 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethylester.

Bei der Umsetzung von 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethylester (18a) in Cyclohexan konnten die in Abb. 3.7.1 dargestellten Produkte nachgewiesen werden.

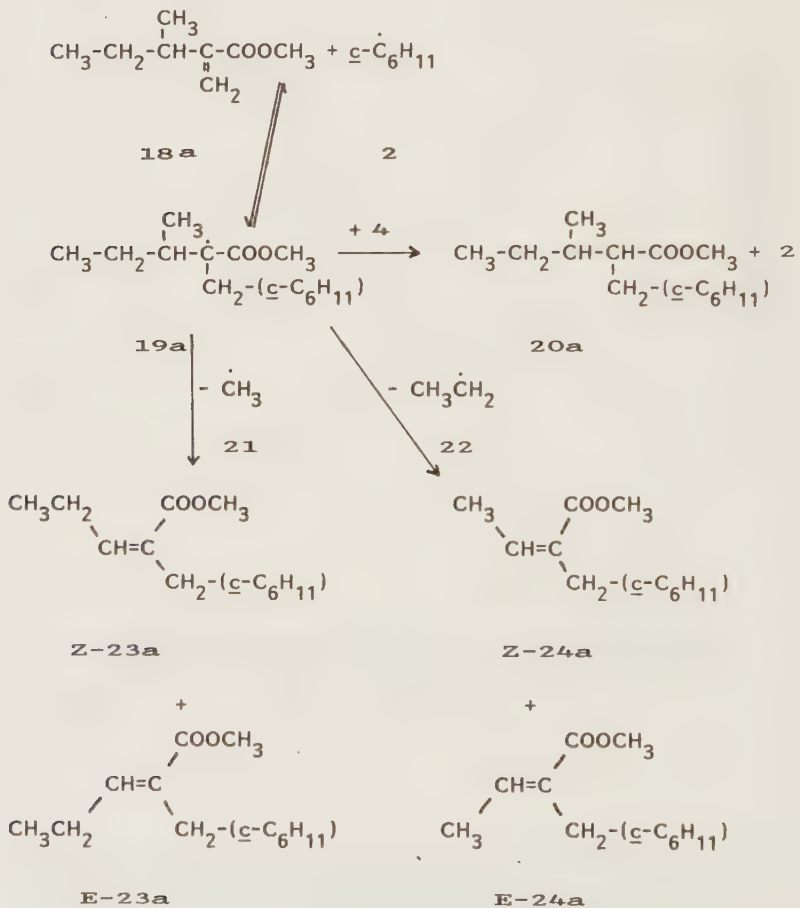


Abb. 3.7.1

Tab. 3.7.1 Umsetzung von 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethyl-
ester (**18a**).
Ausbeuten^{a)}

Nr.	T [°C]	20a	Z-23a	E-23a	Z-24a	E-24a
36	300	16.6		0.3	1.9	6.7
37	350	17.5	0.18	0.6	3.5	10.4
38	375	18.8	0.27	0.9	5.6	14.2
39	400	17.6	0.4	1.15	6.9	16.7
40	425	19.0	0.6	1.5	8.4	20.4
41	450	16.8	0.8	1.6	9.3	21.0

a) Reaktionsbedingungen: 0.03 mol/l **18a** in **4**; 200 bar; Produkte
in mol-% bezogen auf eingesetztes **18a**; Reaktionszeit 120 s.

Tab. 3.7.2 Umsetzung von 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethyl-
ester (**18a**).
Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung; Produktverhält-
nisse^{a)}

Nr.	T [°C]	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}	24a/ 23a	E-23a/ Z-23a	E-24a/ Z-24a
36	300	1.87	28.7		3.53
37	350	1.19	17.8	3.33	2.97
38	375	0.9	16.9	3.33	2.54
39	400	0.7	15.2	2.88	2.42
40	425	0.6	13.7	2.5	2.43
41	450	0.5	12.6	2.0	2.26

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Tab. 3.7.1

b) 20a/(23a + 24a).

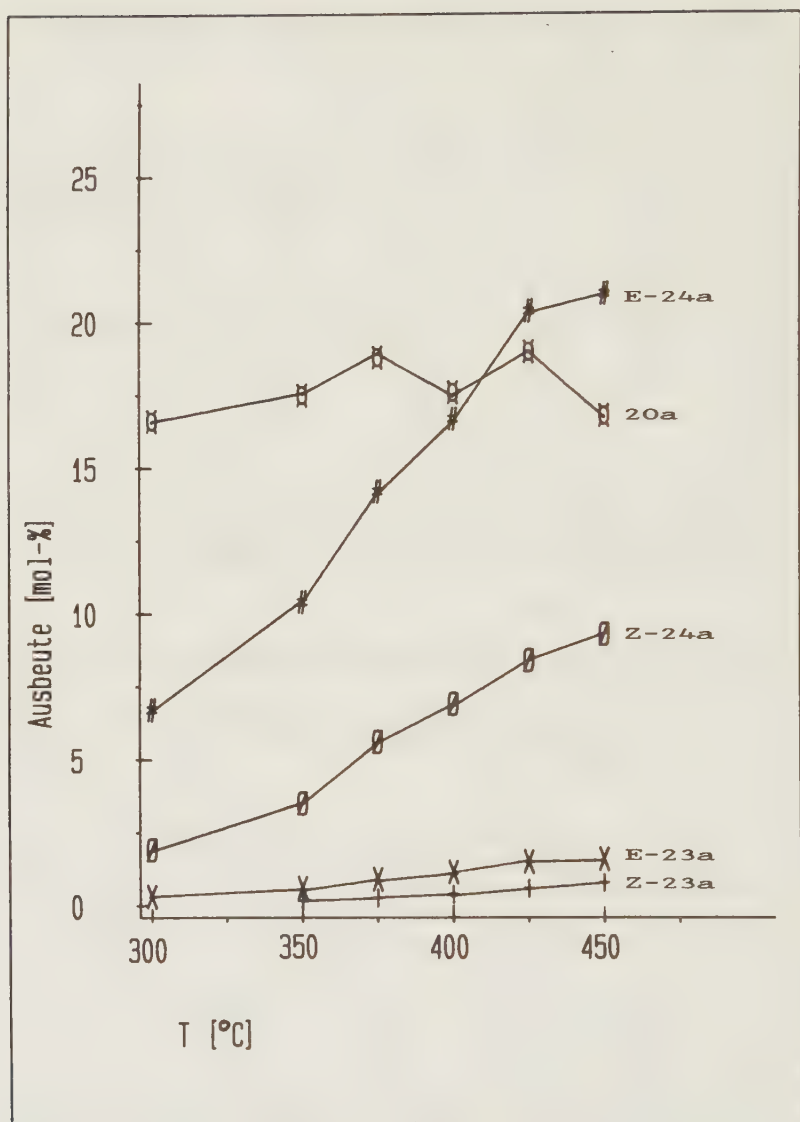


Abb. 3.7.2 Umsetzung von 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethylester (18a).

Ausbeuten der identifizierten Produkte.

Aus den in den Abb. 3.7.3 und 3.7.4 dargestellten Arrheniusdiagrammen der Umsetzung von 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethylester (18a) ergeben sich die Gleichungen der jeweiligen Ausgleichsgeraden zu:

$$\text{Gl. 3.7.3}^{\text{a)}} \quad \ln y = -5.9 \pm 0.2 + 22.200 \pm 1.000/8.31 \, T \quad (r = 0.99)$$

$$\text{Gl. 3.7.4}^{\text{b)}} \quad \ln x = -0.5 \pm 0.3 + 18.200 \pm 1.900/8.31 \, T \quad (r = 0.98)$$

Aus Gl. 3.7.3 errechnet sich die Differenz der Aktivierungsenergie von H-Transfer - β -Spaltung zu: $\Delta\Delta E_{\text{H}-\beta} = -22.2 \pm 1.0 \, [\text{kJ/mol}]$.

Für das Verhältnis der A-Faktoren von H-Transfer/ β -Spaltung ergibt sich:

$$\ln (A_{\text{H}}/A_{\beta}) = -5.9 \pm 0.2$$

und somit:

$$A_{\text{H}}/A_{\beta} = (2.7 \pm 0.6) \times 10^{-3}$$

Aus der Gl. 3.7.4 läßt sich die Differenz der Aktivierungsenergie der Abspaltung eines Ethylradikals (22) - Abspaltung eines Methylradikals (21), sowie das Verhältnis der A-Faktoren der Ethyl- bzw. Methylabspaltung berechnen.

$$\Delta\Delta E_{(\beta_{\text{Et}}-\beta_{\text{Me}})} = -18.2 \pm 1.9 \, [\text{kJ/mol}]$$

$$A_{\beta_{\text{Et}}}/A_{\beta_{\text{Me}}} = (6.1 \pm 2.0) \times 10^{-1}$$

$$\text{a)} \quad y = 20a / (23a + 24a) \cdot [4]$$

$$\text{b)} \quad x = 24a / 23a$$

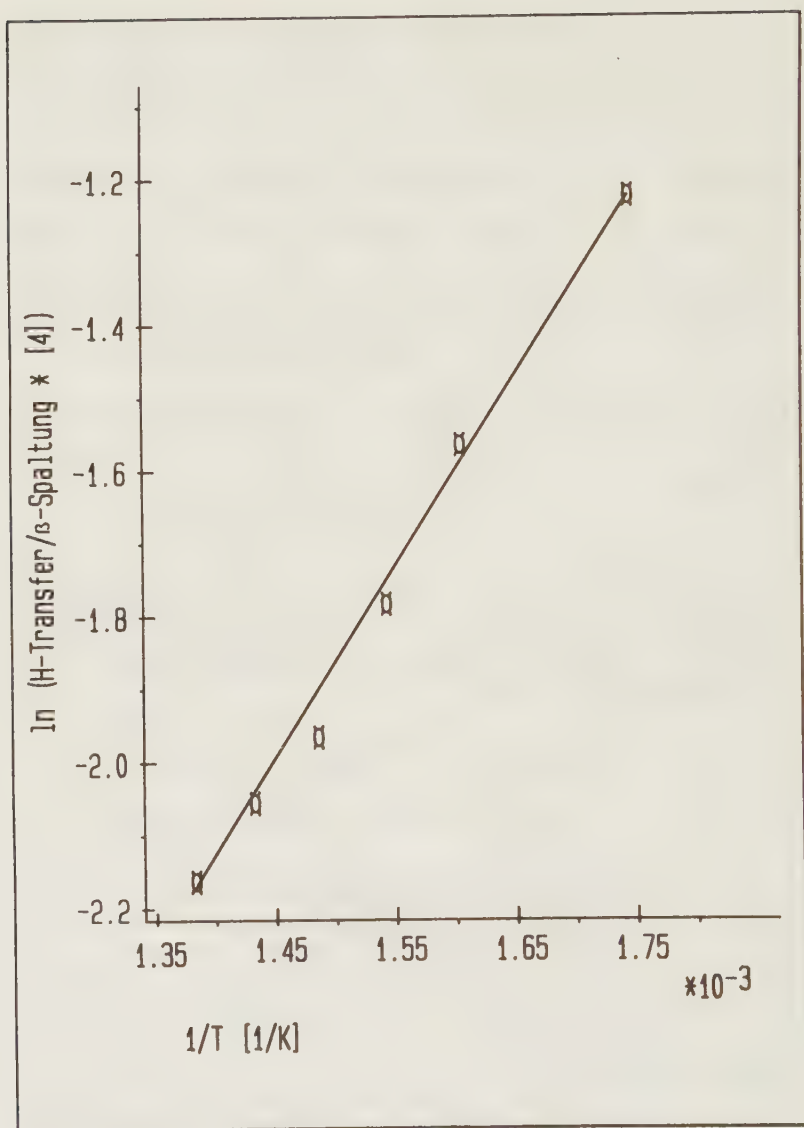


Abb. 3.7.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethylester (18a).
 $\ln(\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung} \times [4])$ gegen $1/T$.

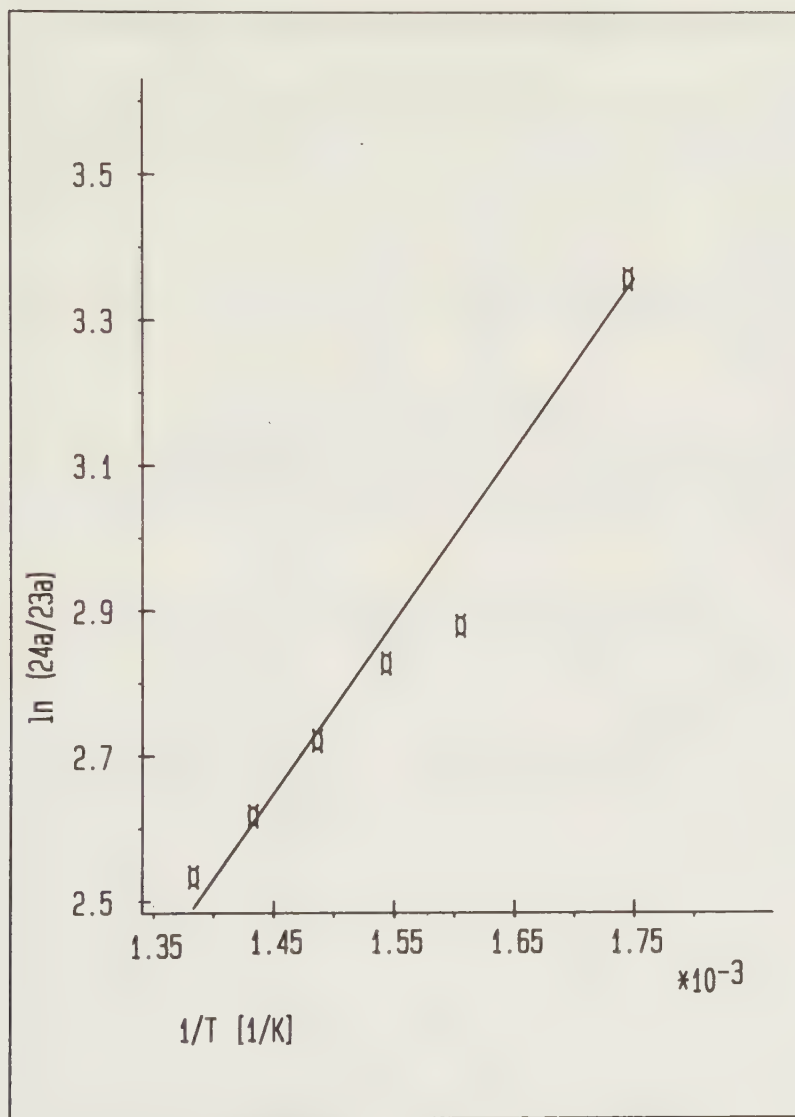


Abb. 3.7.4 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethylester (18a).
 $\ln (24a/23a)$ gegen $1/T$.

3.8 Umsetzung von Cyclohexan mit 3-Methyl-2-phenyl-1-penten.

Nach Umsetzung von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten (18b) in Cyclohexan konnten die in Abb. 3.8.1 aufgeführten Produkte identifiziert werden.

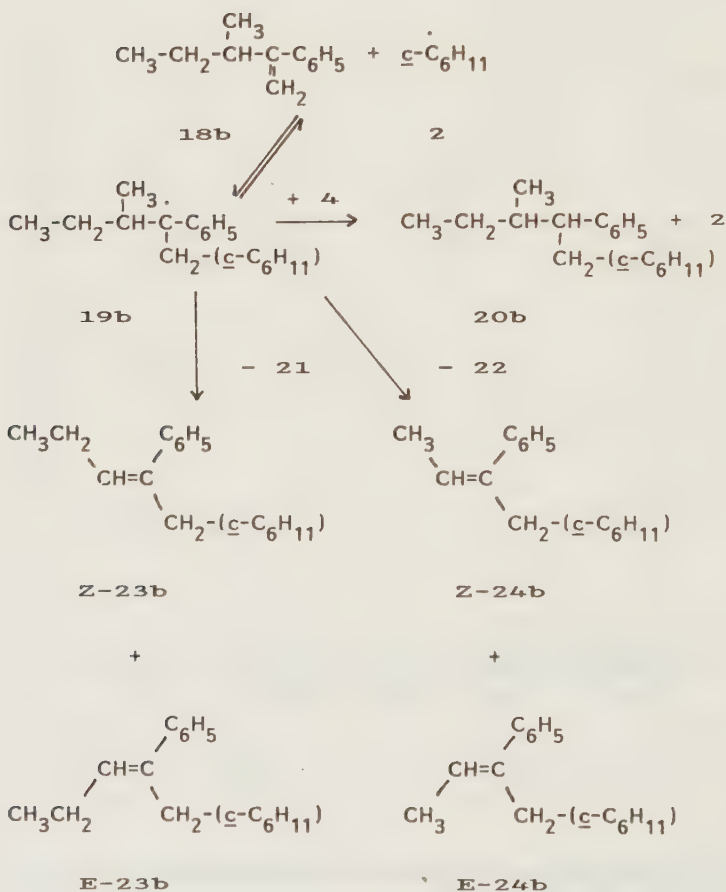


Abb. 3.8.1

Tab. 3.8.1 Umsetzung von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten (18b).
Ausbeuten^{a)}

Nr.	T [°C]	20b	Z-23b	E-23b	Z-24b	E-24b
42	300	2.59		0.26	1.04	2.67
43	350	2.43	0.26	0.46	1.51	3.77
44	375	2.61	0.41	0.63	2.36	5.16
45	400	2.94	0.57	0.83	3.25	6.86
46	425	2.85	0.68	0.96	3.77	7.24
47	450	2.87	0.8	0.9	4.1	6.96

a) Reaktionsbedingungen: 0.008 mol/l 18b in 4 ; 200 bar; Produkte
in mol-% bezogen auf eingesetztes 18b ; Reaktionszeit : 120 s.

Tab. 3.8.2 Umsetzung von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten (18b).
Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung; Produktver-
hältnisse^{b)}

Nr.	T [°C]	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}	24b/ 23b	E-23b/ Z-23b	E-24b/ Z-24b
42	300	0.65	14.3		2.57
43	350	0.4	7.3	1.77	2.5
44	375	0.3	7.2	1.54	2.19
45	400	0.26	7.0	1.46	2.11
46	425	0.23	6.7	1.41	1.92
47	450	0.22	6.5	1.19	1.72

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Tab. 3.8.1

b) 20b/(23b + 24b).

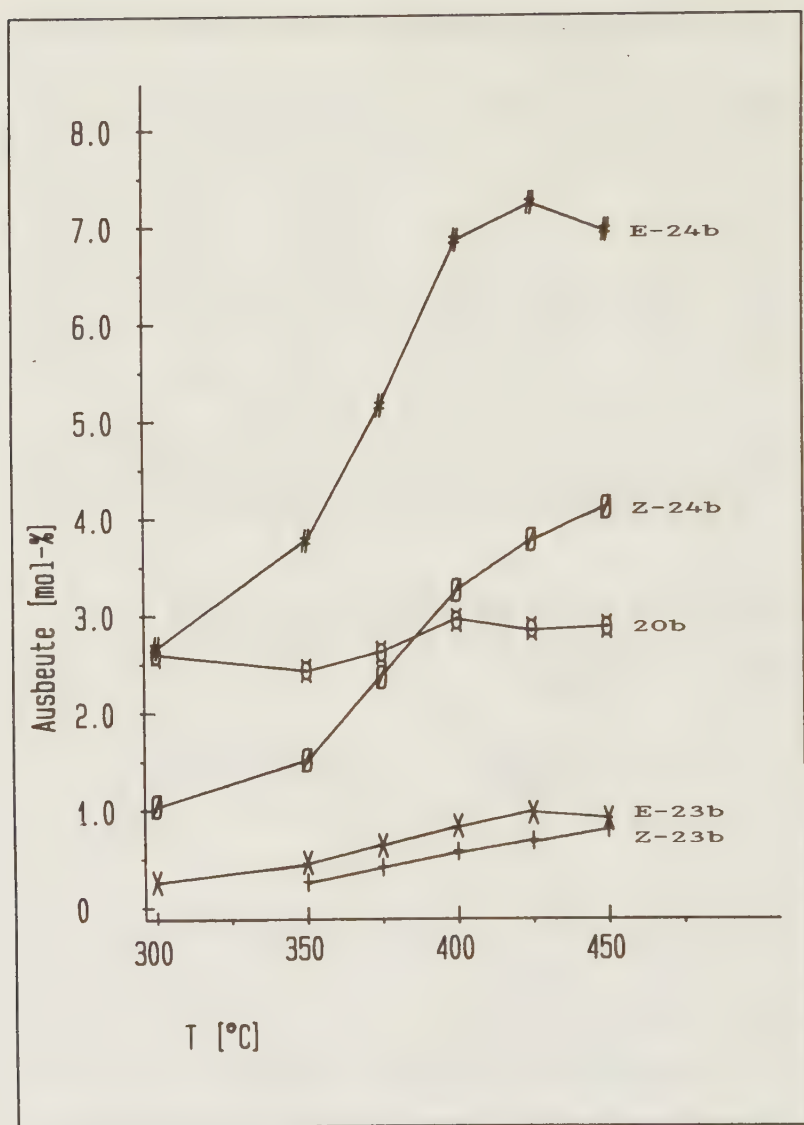


Abb. 3.8.2 Umsetzung von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten (18b).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

Aus den in den Abb. 3.8.3 und 3.8.4 dargestellten Arrheniusdiagrammen der Umsetzung von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten (18b) ergeben sich die Gleichungen der jeweiligen Ausgleichsgeraden zu:

$$\text{Gl. 3.8.3}^{\text{a)}} \quad \ln y = -6.0 \pm 0.5 + 17.200 \pm 2.700/8.31 \text{ T} \quad (r = 0.95)$$

$$\text{Gl. 3.8.4}^{\text{b)}} \quad \ln x = 1.1 \pm 0.1 + 4.500 \pm 500/8.31 \text{ T} \quad (r = 0.98)$$

Aus Gl. 3.8.3 folgt somit für die Differenz der Aktivierungsenergie von H-Transfer - β -Spaltung:

$$\Delta\Delta E_{\text{H-}\beta} = -17.2 \pm 2.7 \text{ [kJ/mol]}$$

=====

Für das Verhältnis der A-Faktoren von H-Transfer/ β -Spaltung gilt:

$$A_{\text{H}}/A_{\beta} = (2.5 \pm 1.5) \times 10^{-3}$$

=====

Aus Gl. 3.8.4 ergibt sich für die Differenz der Aktivierungsenergie der Abspaltung von 22 bzw. 21 aus dem intermediären Addukt-radikal 19b, sowie für das Verhältnis der A-Faktoren der Ethyl- bzw. Methylabspaltung:

$$\Delta\Delta E_{(\beta_{\text{Et}} - \beta_{\text{Me}})} = -4.5 \pm 0.5 \text{ [kJ/mol]}$$

=====

$$A_{\beta_{\text{Et}}} / A_{\beta_{\text{Me}}} = 3.0 \pm 0.3$$

=====

$$\text{a)} \quad y = 20b / (23b + 24b) \cdot [4]$$

$$\text{b)} \quad x = 24b / 23b.$$

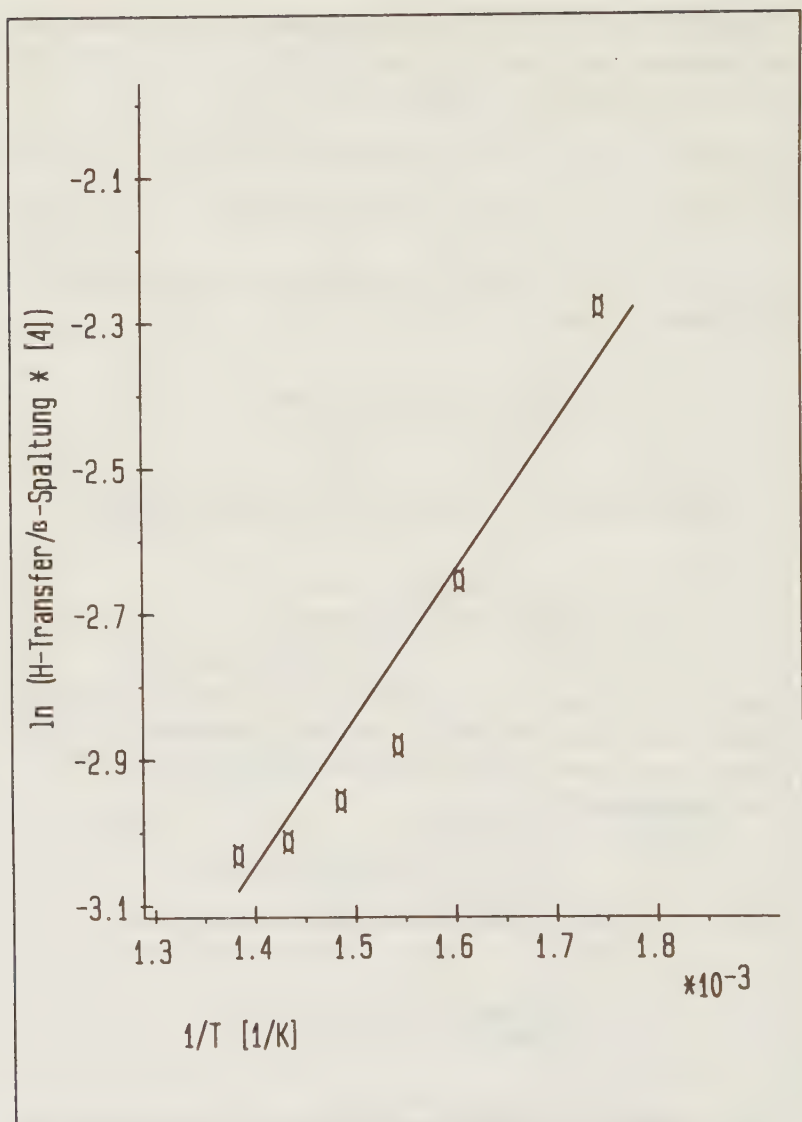


Abb. 3.8.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten (18b).

$\ln(\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung} * [4])$ gegen $1/T$.

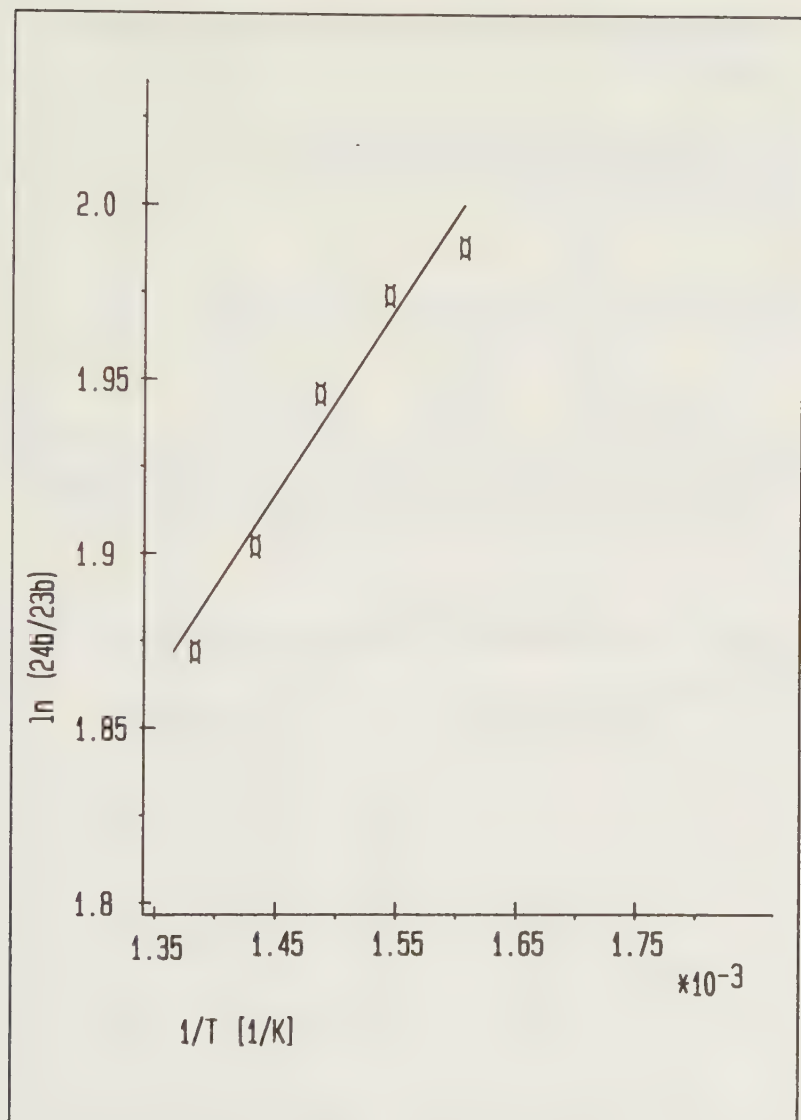


Abb. 3.8.4 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten (18b),
 $\ln (24b/23b)$ gegen $1/T$.

3.9 Umsetzung von Cyclohexan mit 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten.

Die Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten (18c) ergab die in Abb. 3.9.1 dargestellten Produkte.

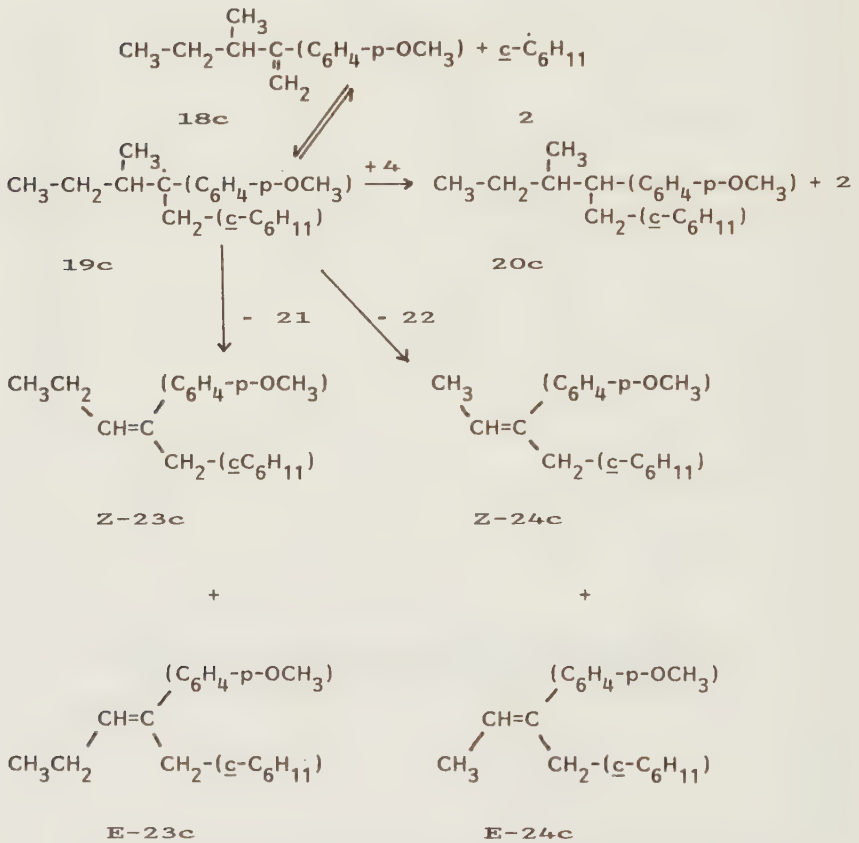


Abb. 3.9.1

Tab. 3.9.1 Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten
(18c).
Ausbeuten a)

Nr.	T [°C]	20c	Z-23c	E-23c	Z-24c	E-24c
48	300	4.22	0.24	0.32	1.55	4.05
49	350	3.15	0.32	0.43	2.03	4.61
50	375	2.99	0.41	0.53	2.57	5.45
51	400	2.73	0.55	0.72	3.39	6.59
52	425	2.64	0.65	0.84	3.85	7.2
53	450	2.55	0.81	0.99	4.64	7.78

a) Reaktionsbedingungen: 0.008 mol/l 18c in 4; 200 bar; Produkte
in mol-% bezogen auf eingesetztes 18c ; Reaktionszeit : 120 s.

Tab. 3.9.2 Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten
(18c).
Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung; Produktverhältnisse a)

Nr.	T [°C]	H-Transfer/ β -Spaltung b)	24c/ 23c	E-23c/ Z-23c	E-24c/ Z-24c
48	300	0.69	10.0	1.33	2.61
49	350	0.43	8.9	1.34	2.27
50	375	0.33	8.5	1.29	2.12
51	400	0.24	7.9	1.31	1.94
52	425	0.21	7.4	1.29	1.87
53	450	0.18	6.9	1.22	1.68

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Tab. 3.9.1

b) $20c / (23c + 24c)$.

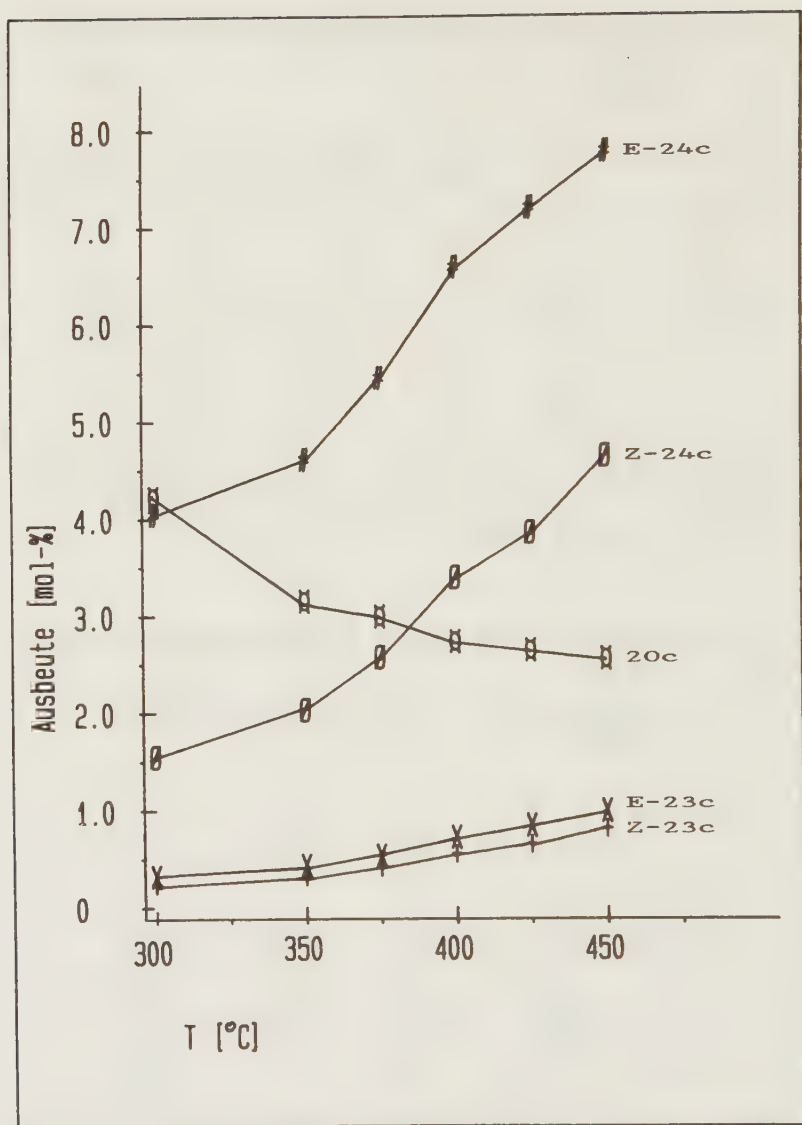


Abb. 3.9.2 Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten (18c).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

Aus den in den Abb. 3.9.3 und 3.9.4 dargestellten Arrheniusdiagrammen der Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten (18c) ergeben sich die Gleichungen der Ausgleichsgeraden zu:

$$\text{Gl. 3.9.3}^{\text{a)}} \quad \ln y = -7.1 \pm 0.3 + 23.200 \pm 1.500/8.31 \text{ T} \quad (r = 0.99)$$

$$\text{Gl. 3.9.4}^{\text{b)}} \quad \ln x = 0.5 \pm 0.1 + 8.400 \pm 600/8.31 \text{ T} \quad (r = 0.99)$$

Es folgt somit für die Differenz der Aktivierungsenergie von H-Transfer - β -Spaltung (Gl. 3.9.3):

$$\Delta\Delta E_{\text{H-}\beta} = -23.2 \pm 1.5 \text{ [kJ/mol]}$$

=====

Für das Verhältnis der A-Faktoren von H-Transfer/ β -Spaltung:

$$A_{\text{H}}/A_{\beta} = (8.3 \pm 2.7) \times 10^{-4}$$

=====

Für die Differenz der Aktivierungsenergie sowie für das Verhältnis der A-Faktoren der Ethyl- bzw. Methylabspaltung aus dem Adduktradikal 19c errechnet sich:

$$\Delta\Delta E_{(\beta_{\text{Et}}-\beta_{\text{Me}})} = -8.4 \pm 0.6 \text{ [kJ/mol]}$$

=====

$$A_{\beta_{\text{Et}}}/A_{\beta_{\text{Me}}} = 1.6 \pm 0.2$$

=====

$$\text{a)} \quad y = 20c / (23c + 24c) * [4]$$

$$\text{b)} \quad x = 24c / 23c$$

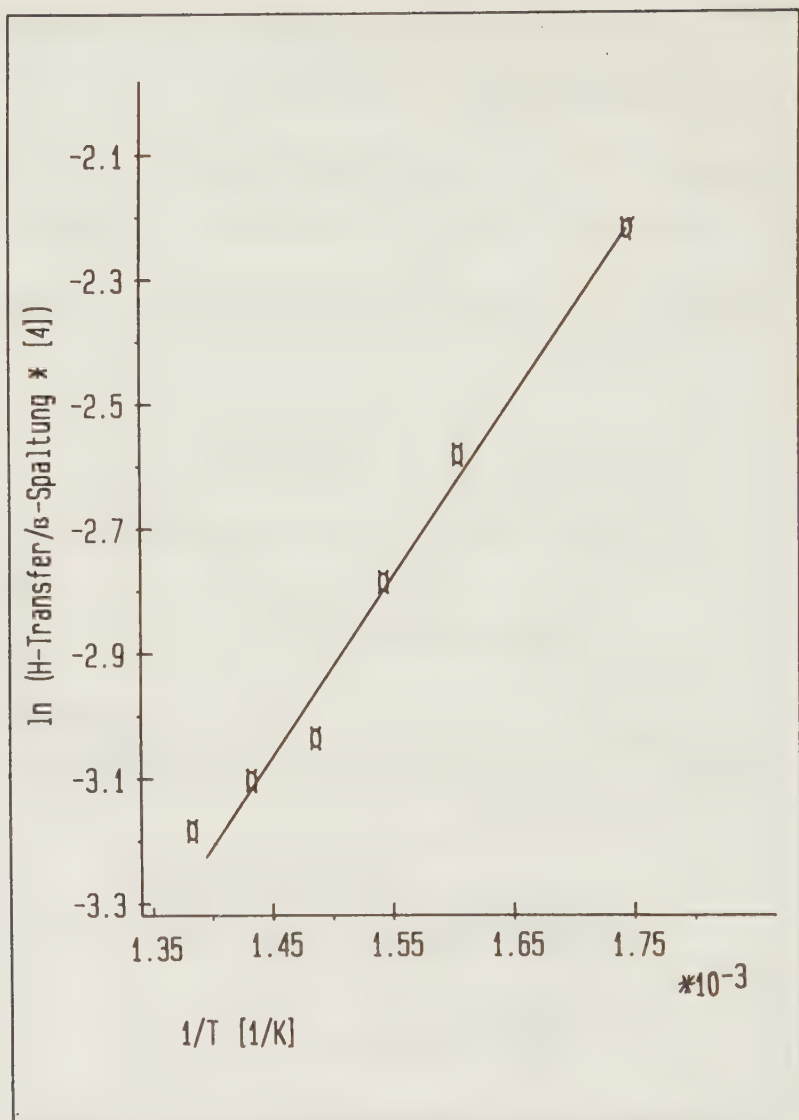


Abb. 3.9.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten (18c).
 $\ln (\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung} * [4])$ gegen $1/T$.

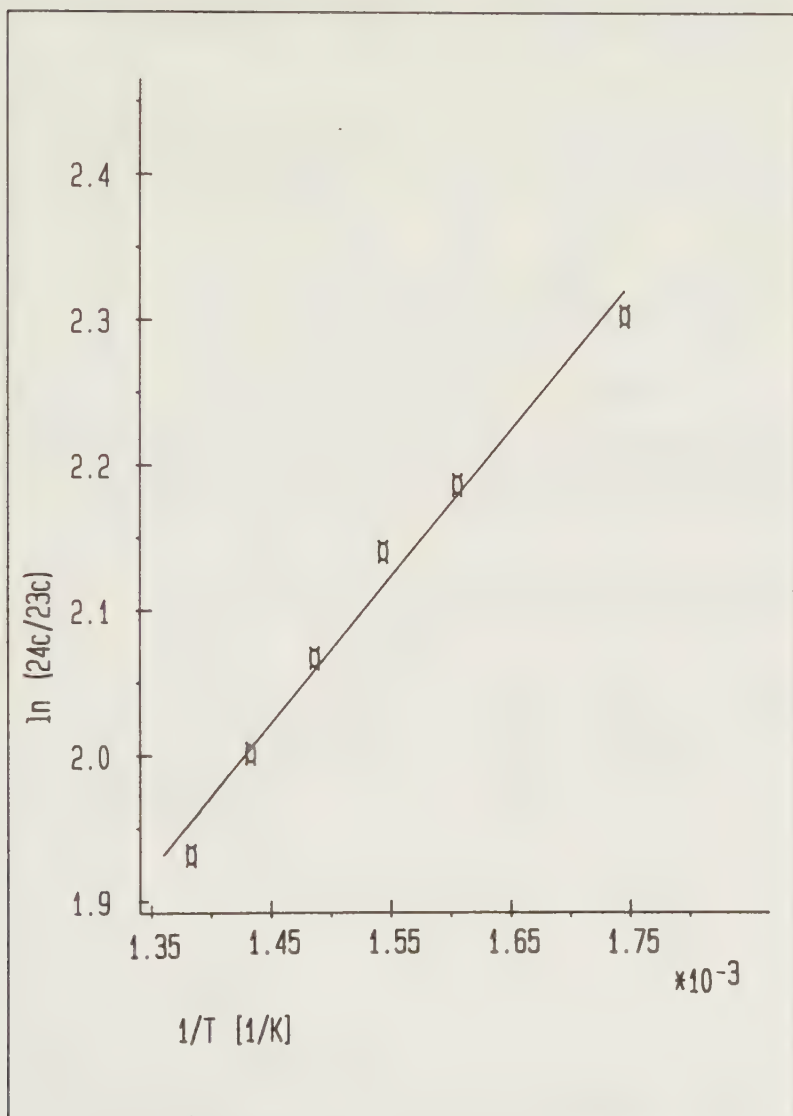


Abb. 3.9.4 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten (18c).
 $\ln (24c/23c)$ gegen $1/T$.

3.10 Umsetzung von Cyclohexan mit 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten.

Die Reaktion von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten (18d) mit Cyclohexan ergibt die in Abb. 3.10.1 dargestellten Produkte.

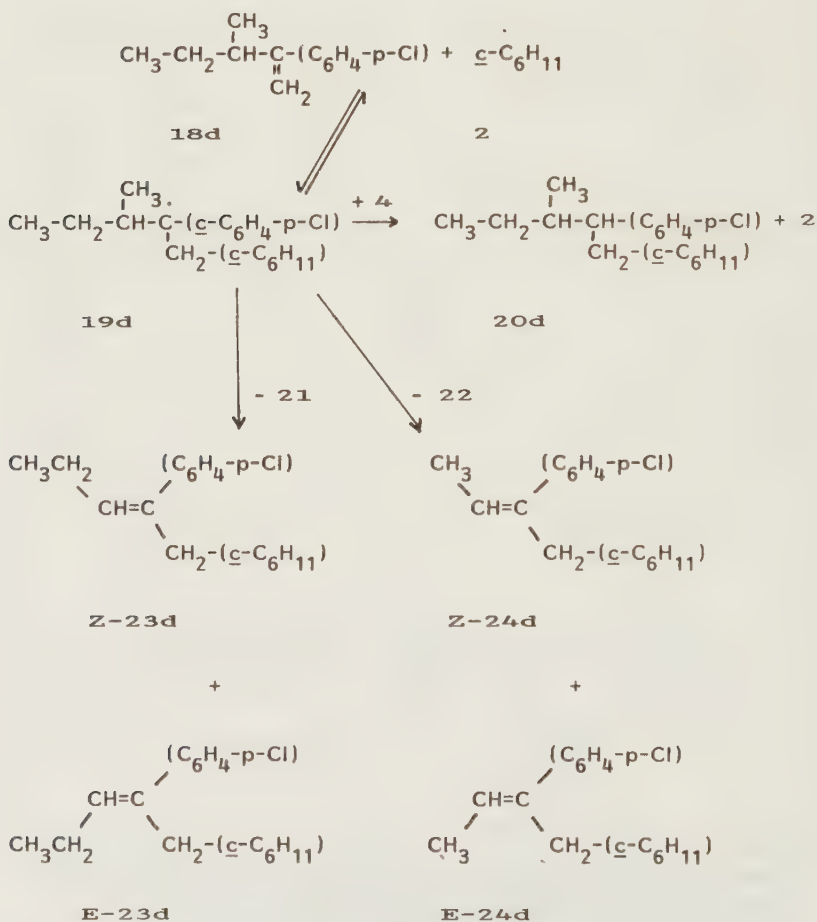


Abb. 3.10.1

Tab. 3.10.1 Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten (**18d**).
Ausbeuten^{a)}

Nr.	T [°C]	20d	Z-23d	E-23d	Z-24d	E-24d
54	300	4.04		0.35	1.45	4.34
55	350	3.26	0.34	0.53	2.45	5.7
56	375	3.68	0.48	0.76	3.59	7.79
57	400	3.77	0.76	1.05	4.9	10.46
58	425	3.72	0.81	1.14	5.66	11.54
59	450	3.11	0.87	1.16	5.72	9.93

a) Reaktionsbedingungen: 0.006 mol/l **18d** in **4**; 200 bar; Produkte
in mol-% bezogen auf eingesetztes **18d**; Reaktionszeit: 120 s.

Tab. 3.10.2 Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten (**18d**).
Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung; Produktverhältnisse^{a)}

Nr.	T [°C]	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}	24d / 23d	E-23d / Z-23d	E-24d / Z-24d
54	300	0.66	16.5		2.99
55	350	0.36	9.4	1.56	2.33
56	375	0.29	9.2	1.58	2.17
57	400	0.22	8.8	1.38	2.13
58	425	0.19	8.5	1.41	2.04
59	450	0.18	7.7	1.33	1.74

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Tab. 3.10.1

b) $20d/(23d + 24d)$.

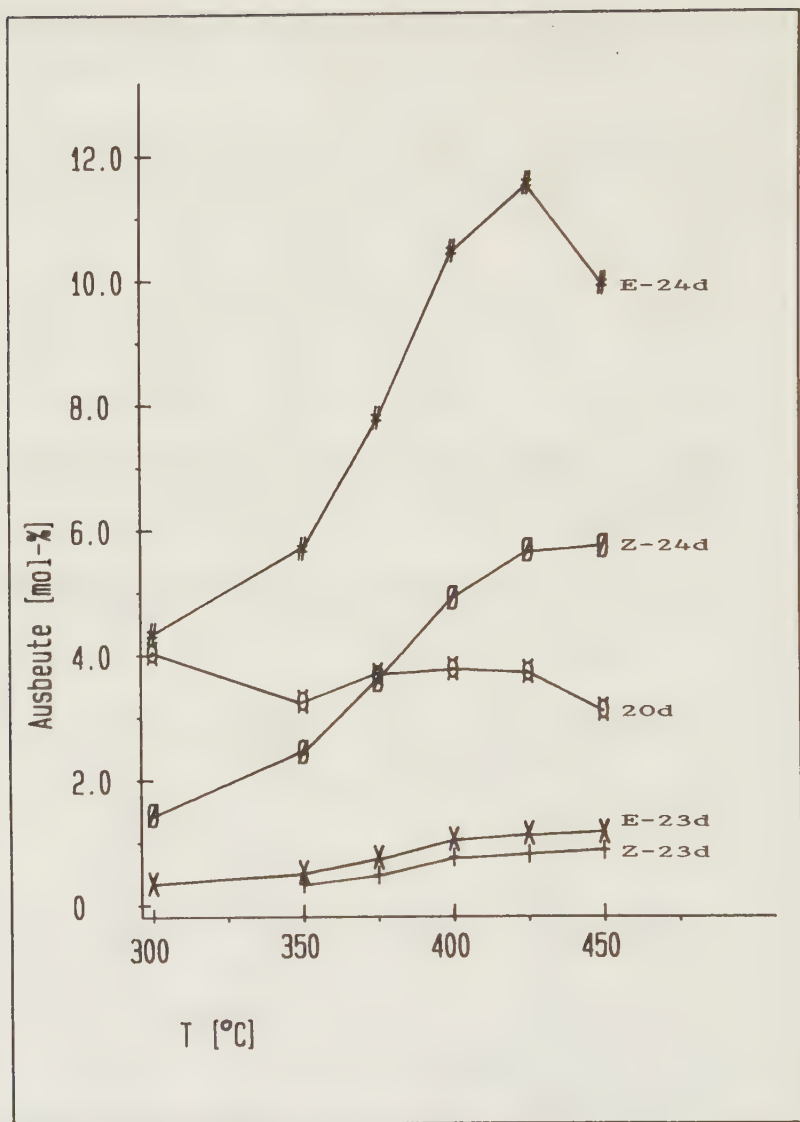


Abb. 3.10.2 Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten (18d).

Ausbeuten der identifizierten Produkte.

Aus den in den Abb. 3.10.3 und 3.10.4 dargestellten Arrheniusdiagrammen der Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten (18d) ergeben sich die Gleichungen der jeweiligen Ausgleichsgeraden zu:

$$\text{Gl. 3.10.3}^{\text{a)}} \quad \ln y = -7.0 \pm 0.4 + 22.400 \pm 2.300/8.31 \, T \quad (r = 0.98)$$

$$\text{Gl. 3.10.4}^{\text{b)}} \quad \ln x = 0.88 \pm 0.2 + 7.200 \pm 800/8.31 \, T \quad (r = 0.95)$$

Hieraus errechnet sich für die Differenz der Aktivierungsenergie von H-Transfer - β -Spaltung und für das Verhältnis der A-Faktoren von H-Transfer/ β -Spaltung (Gl. 3.10.3):

$$\Delta \Delta E_{\text{H-}\beta} = -22.4 \pm 2.3 \, [\text{kJ/mol}]$$

=====

$$A_{\text{H}}/A_{\beta} = (9.1 \pm 4.5) \times 10^{-4}$$

=====

Für die Differenz der Aktivierungsenergie sowie für das Verhältnis der A-Faktoren der Ethyl- bzw. Methylabspaltung aus dem Addukt-radikal 19d ergibt sich (Gl. 3.10.4):

$$\Delta \Delta E_{(\beta_{\text{Et}} - \beta_{\text{Me}})} = -7.2 \pm 0.8 \, [\text{kJ/mol}]$$

=====

$$A_{\beta_{\text{Et}}}/A_{\beta_{\text{Me}}} = 2.4 \pm 0.5$$

=====

$$\text{a)} \quad y = 20d / (23d + 24d) \cdot [4]$$

$$\text{b)} \quad x = 24d / 23d$$

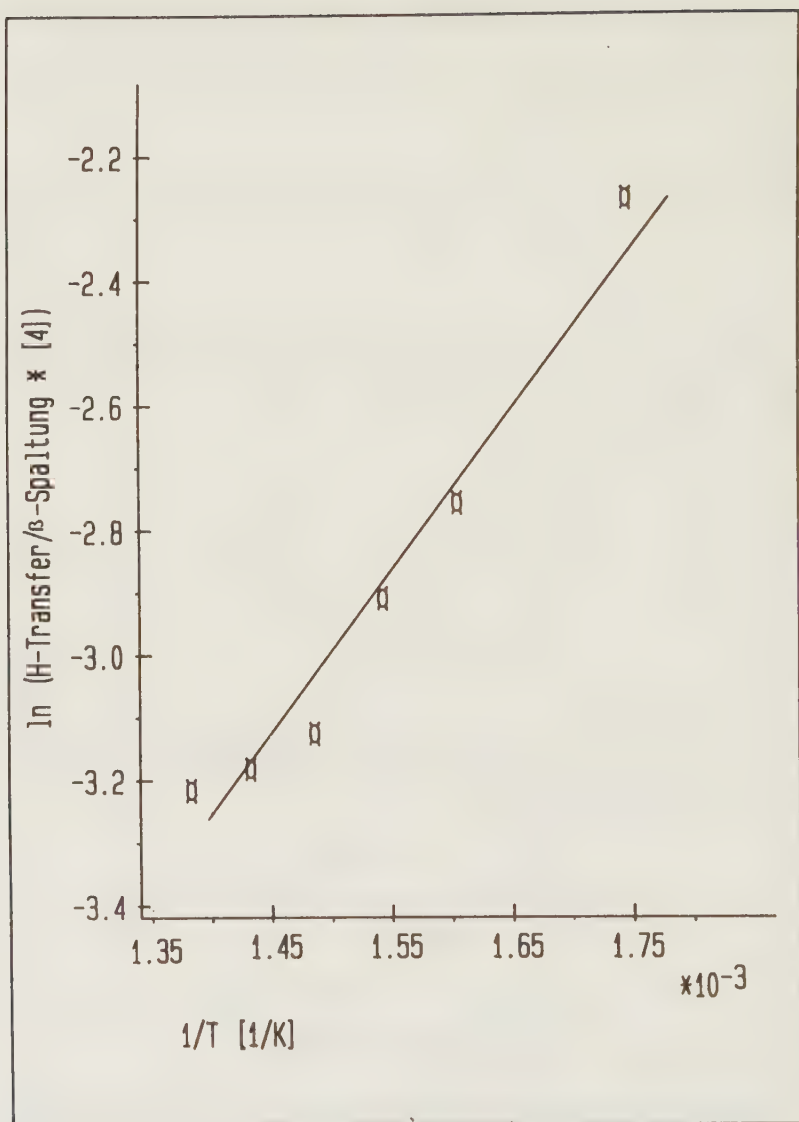


Abb. 3.10.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten (18d).
 $\ln (\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung} * [4])$ gegen $1/T$.

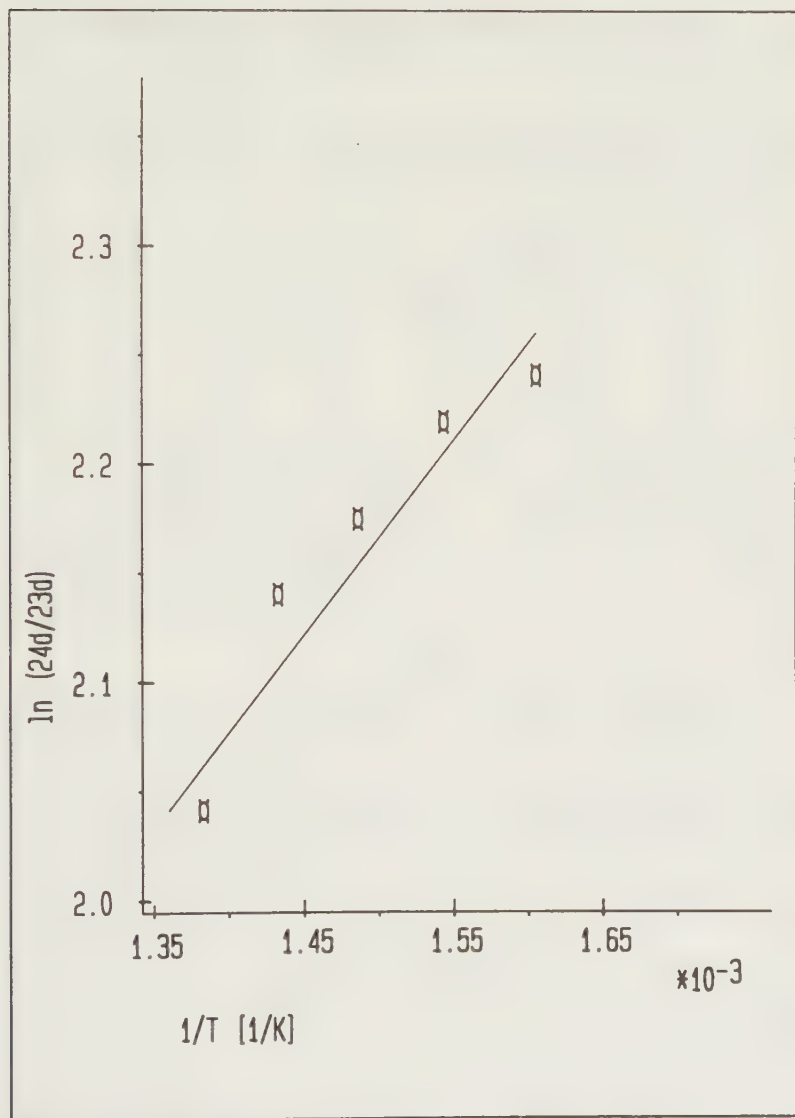


Abb. 3.10.4 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten (18d).
 $\ln(24d/23d)$ gegen $1/T$.

3.11 Umsetzung von Cyclohexan mit 2-Methyl-3-methylenpentan.

Die Umsetzung von 2-Methyl-3-methylenpentan (25a) führte zu den in Abb. 3.11.1 dargestellten Produkten.

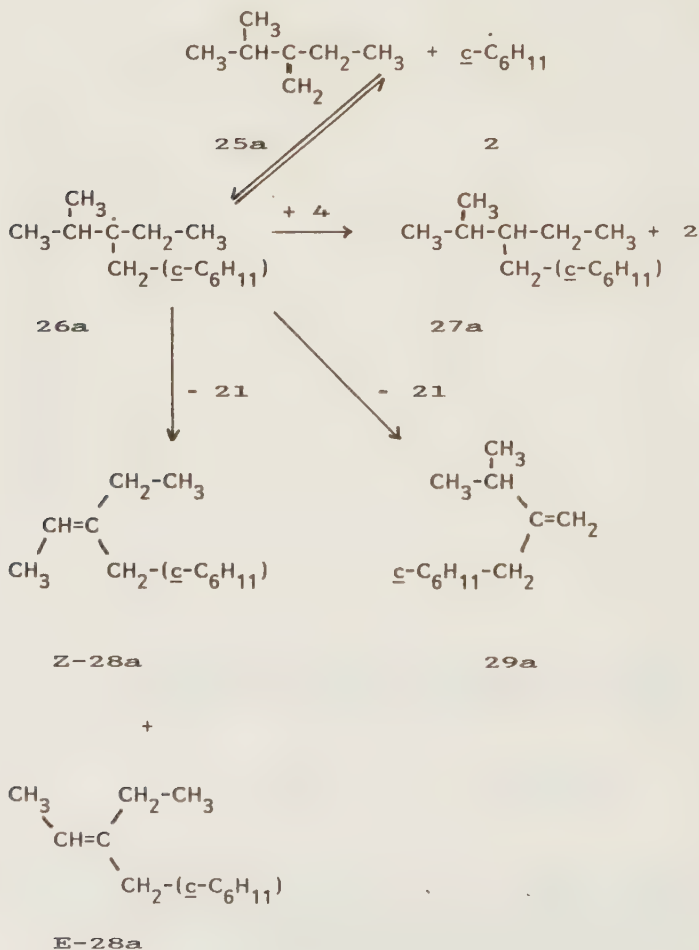


Abb. 3.11.1

Tab. 3.11.1 Umsetzung von 2-Methyl-3-methylenpentan (25a).
Ausbeuten und Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung^{a)}

Nr.	T [°C]	27a	Z-28a	E-28a	29a	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}
60	350	4.52	0.71	0.73	0.86	1.97
61	375	4.15	1.03	1.0	1.22	1.28
62	400	3.71	1.39	1.4	1.69	0.84
63	425	3.39	1.82	1.82	2.14	0.59
64	450	2.72	2.11	2.1	2.51	0.41

a) Reaktionsbedingungen: 0.01 mol/l 25a in 4; 200 bar; Produkte
in mol-% bezogen auf aufgesetztes 25a; Reaktionszeit : 20 min.

b) $27a / (28a + 29a)$

Die Abb. 3.11.2 zeigt die Ausbeuten der Reaktion in Abhängigkeit
von der Temperatur.

Aus dem in Abb. 3.11.3 dargestellten Arrheniusdiagramm der beschrie-
benen Umsetzung ergibt sich die Gleichung der Ausgleichsgeraden
($r = 0.99$) zu:

Gl. 3.11.3 $\ln y = -10.5 \pm 0.1 + 49.000 \pm 500/8.31 T$

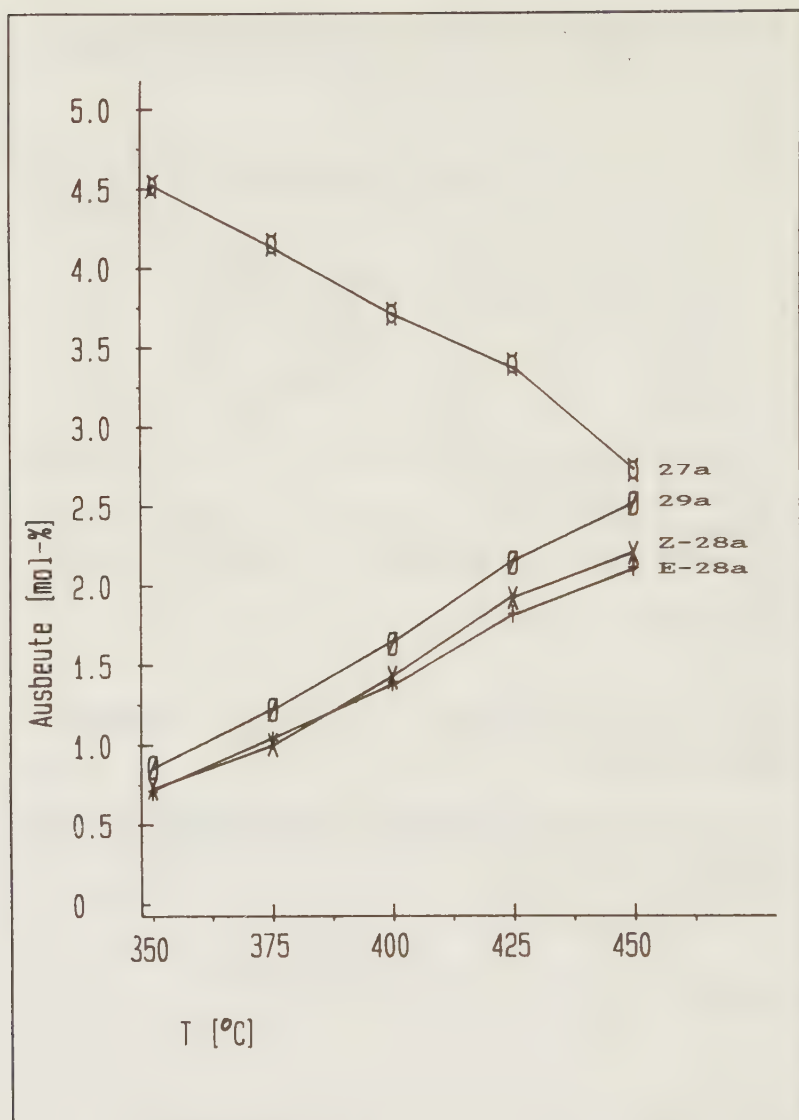


Abb. 3.11.2 Umsetzung von 2-Methyl-3-methylenpentan (25a).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

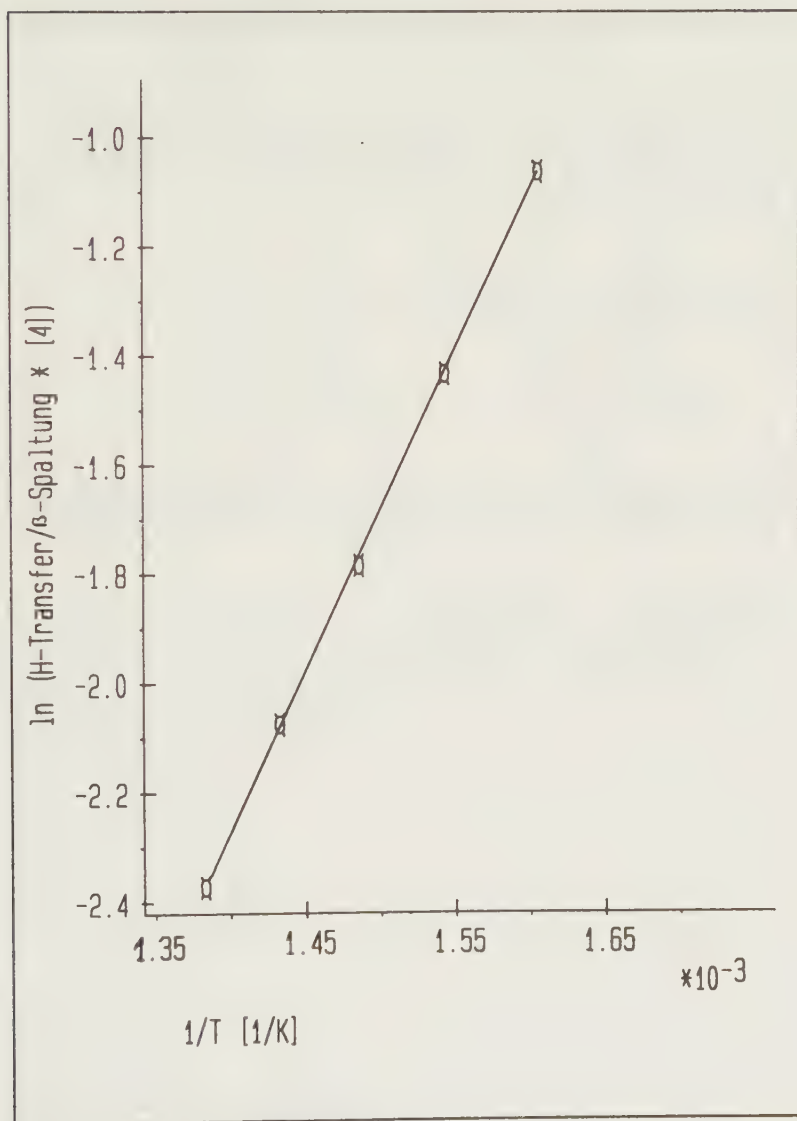


Abb. 3.11.3 Arrheniusdiagramm der Umsetzung von 2-Methyl-3-methylenpentan (25a).

$\ln (\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung} \times [4])$ gegen $1/T$.

3.12 Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-methylenpentan mit Cyclohexan

Bei der Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-methylenpentan (25b) mit Cyclohexan konnten die in Abb. 3.12.1 aufgeführten Produkte nachgewiesen werden.

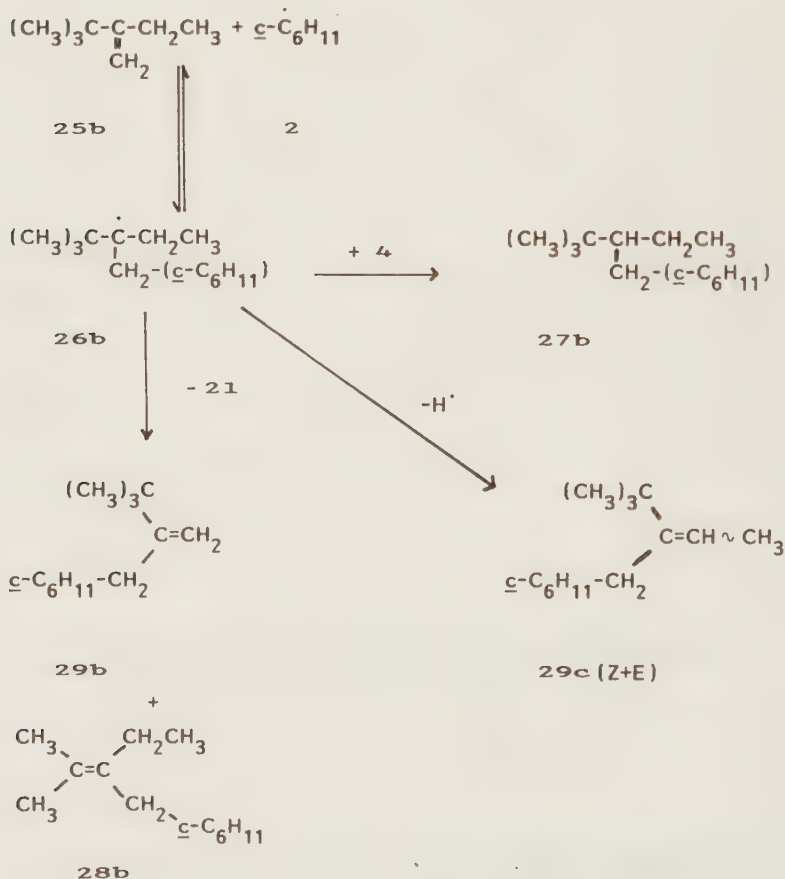


Abb. 3.12.1

Tab. 3.12.1 Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-methylenpentan (25b).
Ausbeuten der Reaktion mit Cyclohexan.^{a)}

Nr.	T [°C]	28b	29b	29c	27b
65	350	1.31	1.05	0.89	1.07
66	375	2.05	1.63	0.86	1.04
67	400	2.19	1.66	0.81	0.80
68	425	3.08	2.4	0.9	0.70
69	450	3.96	3.1	0.85	0.32

a) Reaktionsbedingungen: 0.01 mol/l 25b in 4; 200 bar; Produkt
in mol-% bezogen auf eingesetztes 25b ; Reaktionszeit : 23 min.

Radikal 26b abstrahiert in relativ geringem Maße ein Wasserstoffatom
vom Cyclohexan zu Alkan 27b . Weiterhin wird in etwa gleicher
Größenordnung Alken 29c , das Produkt einer Wasserstoffabspaltung
von Radikal 26b gebildet.

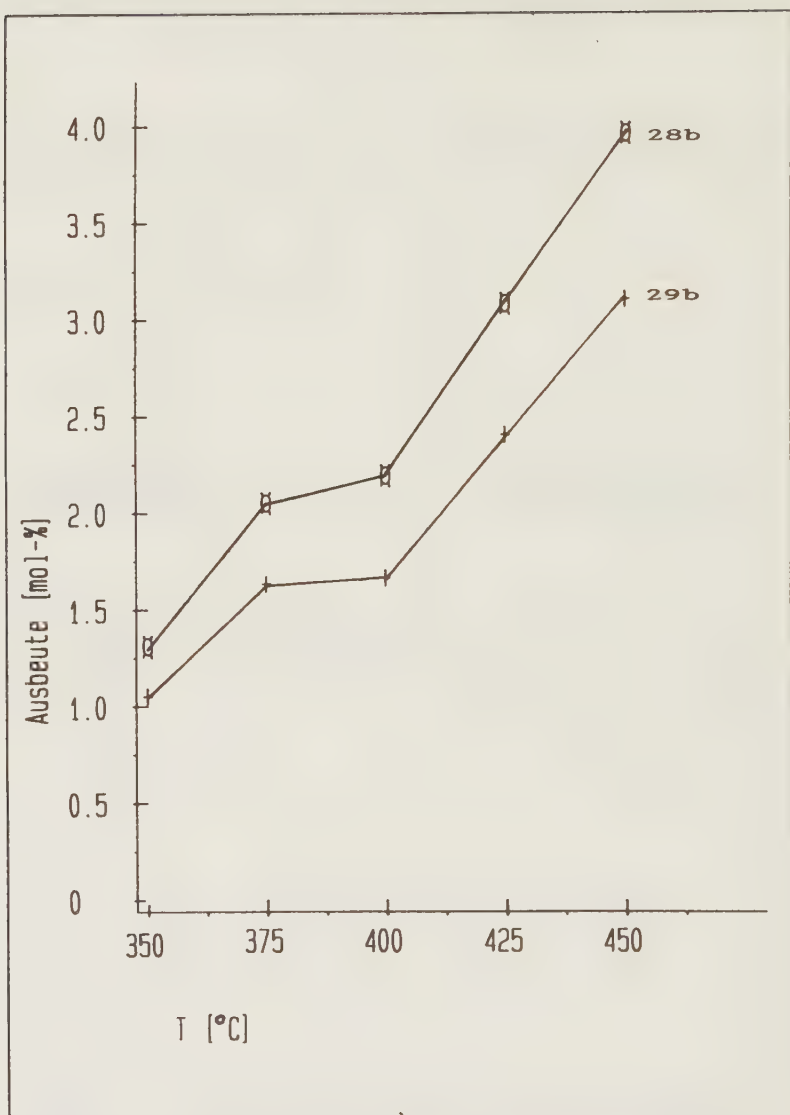


Abb. 3.12.2 Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-methylenpentan (25b)
mit Cyclohexan
Ausbeute des jeweiligen Produkts.

3.13 Umsetzung von Cyclohexan mit 2,2,4-Trimethyl-3-methylenpentan.

Nach Umsetzung von 2,2,3-Trimethyl-3-methylenpentan (25c) in Cyclohexan konnten die in Abb. 3.13.1 aufgeführten Produkte identifiziert werden.

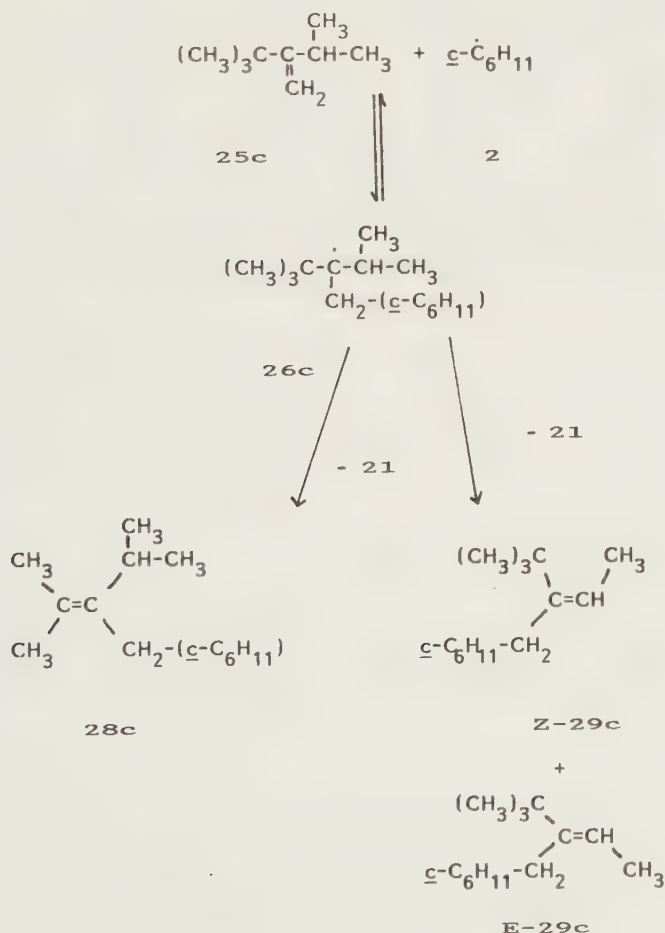


Abb. 3.13.1

Tab. 3.13.1 Umsetzung von 2,2,4-Trimethyl-3-methylenpentan (25c).
Ausbeuten^{a)}

Nr.	T [°C]	E-29c	28c	Z-29c
70	350	0.36	0.46	0.05
71	375	0.68	0.89	0.1
72	400	1.23	1.53	0.2
73	425	1.35	1.73	0.24
74	450	1.9	2.24	0.34

a) Reaktionsbedingungen: 0.01 mol/l 25c in 4; 200 bar; Produkte
in mol-% bezogen auf eingesetztes 25c ; Reaktionszeit : 20.5 min.

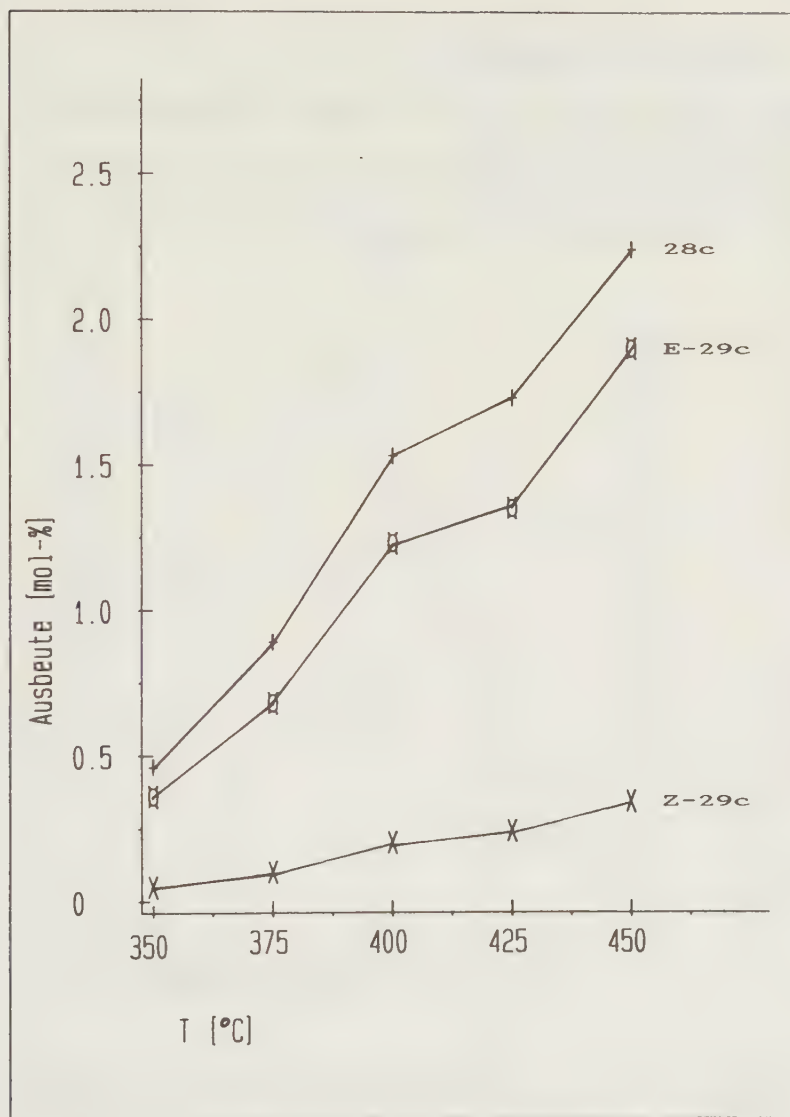
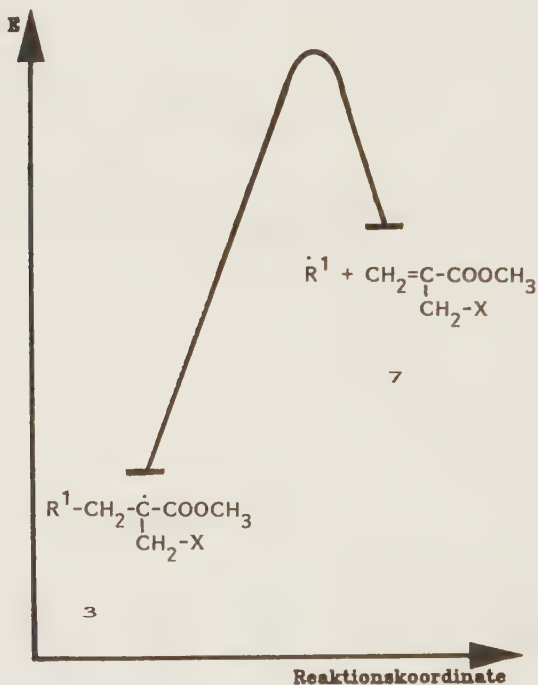


Abb. 3.13.2 Umsetzung von 2,2,4-Trimethyl-3-methylenpentan (25c).
Ausbeuten der identifizierten Produkte.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Einfluß der Stabilität des Produktradikals auf die β -Spaltung.

Die β -Spaltung von Alkylradikalen besitzt im allgemeinen eine stark positive Reaktionsenthalpie.²⁹⁾ Die Reaktion verläuft somit über einen späten, produktähnlichen Übergangszustand.



Substituenten mit C-C- π -Orbitalen (z.B. C_6H_5 -), die mit dem halbbesetzten Atomorbital des entstehenden Radikalzentrums überlappen können, erhöhen somit die Reaktionsgeschwindigkeit; d.h., die β -Spaltung von Alkylradikalen erfolgt umso leichter, je stabiler das Produktradikal R^1 ist.

Die Abb. 4.1.1 zeigt schematisch den Reaktionsweg der β -Spaltung des Alkylradikals **3** zum Alken **7**, welches in einer Folgereaktion unter Addition des eingesetzten Alkans das Produkt **8** ergibt. Als Konkurrenzreaktion tritt die H-Übertragung vom eingesetzten Alkan (Cyclohexan bzw. Cyclopentan) auf, die zum Produkt **6** führt.

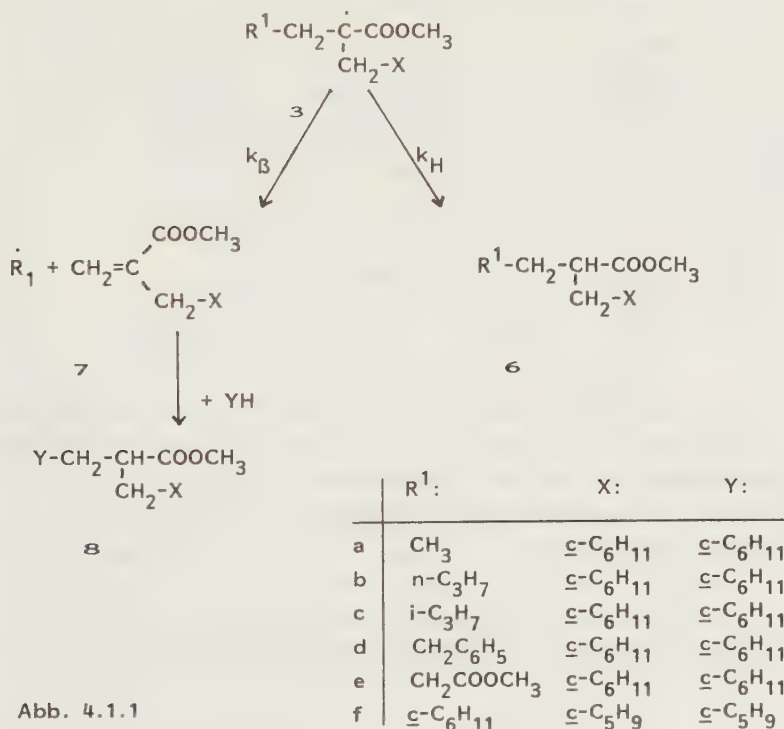


Abb. 4.1.1

Aus dem Produktverhältnis $7 + 8 / 6$ läßt sich das Verhältnis von β -Spaltung/H-Transfer bestimmen. In der Tab. 4.1.1 sind die Werte für das Verhältnis von β -Spaltung/H-Transfer aus den Umsetzungen der Alkylradikale **3a-f** bei 350°C und 400°C aufgeführt.

Tab. 4.1.1 Verhältnis von β -Spaltung/H-Transfer.^{a)}

Edukt- radikal	R ¹	β -Spaltung ^{b)/} H-Transfer bei 350°C:	β -Spaltung/ ^{b)} H-Transfer bei 400°C
3a	CH ₃	0.04	0.08
3b	n-C ₃ H ₇	0.29	0.56
3f	$\underline{c}$ -C ₆ H ₁₁	0.85	1.53
3e	CH ₂ COOCH ₃	0.86	1.15
3c	i-C ₃ H ₇	3.77	4.75
3d	CH ₂ -C ₆ H ₅	17.63	22.65

a) Reaktionsbedingungen vergl. Abschn. 3.1 - 3.6

b) 7+8/ 6

Aus den Daten der Tab. 4.1.1 errechnen sich, unter der Voraussetzung daß die H-Übertragungsreaktion für die untersuchten Systeme annähernd gleich schnell ist, und unter Normierung auf die Methylabspaltung die in Tab. 4.1.2 zusammengestellten relativen Geschwindigkeiten der β -Spaltung von Alkylradikal 3.

Tab. 4.1.2 Relative Geschwindigkeit der β -Spaltung von 3.

R ¹ :	CH ₃	n-C ₃ H ₇	$\underline{c}$ -C ₆ H ₁₁	CH ₂ COOCH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -C ₆ H ₅
k ^{350°C} : β;rel.	1	7.3	21	21	94	441
k ^{400°C} : β;rel.	1	7.0	19	14	59	283

Aus den Untersuchungen der β -Spaltung der Alkylradikale 3 ergibt sich (vergl. Tab. 4.1.2) die folgende Reihe von radikalischen "Austrittsgruppen": $\dot{\text{C}}\text{H}_3 < n\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7 < \text{c-}\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11} < i\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7 < \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_5$

Diese Reihenfolge³⁰⁾ steht in Übereinstimmung mit den von Walling³¹⁾ ermittelten Ergebnissen bei der Untersuchung der β -Spaltung von t-Alkoxyradikalen.

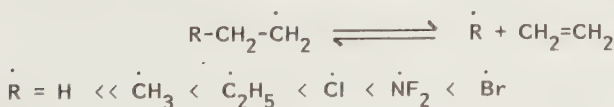
Tab. 4.1.3 Relative Geschwindigkeiten der Fragmentierung von t-Alkoxyradikalen.^{31,32)}

$$\text{R}'\text{-CR}_2\dot{\text{O}} \longrightarrow \dot{\text{R}}' + \text{R}_2\text{C=O}$$

$\dot{\text{R}}'$	:	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$	$i\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	$t\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$
$k_{\beta;\text{rel}}$:		1	104	3800	12500	> 15000

Die Daten der Tab. 4.1.3 zeigen eine wesentlich höhere Selektivität der Fragmentierung,³³⁾ da die Reaktionen, im Gegensatz zur Untersuchung der β -Spaltung der Alkylradikale 3, bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Beide Untersuchungen zeigen jedoch einen deutlichen Anstieg der Geschwindigkeit der β -Spaltung mit zunehmender Stabilität der Produktradikale.

Auch aus den von Kerr und Lloyd¹⁵⁾ zusammengestellten kinetischen Daten der Fragmentierung verschiedener Radikale ergibt sich eine Reihenfolge der β -Spaltung, die in Übereinstimmung mit den in



Tab. 4.1.2 zusammengefaßten Ergebnisse steht. Aus den kinetischen Daten von *Kerr* und *Lloyd* errechnet sich ein Verhältnis von 1 : 11 für die β -Spaltung von $\text{Me-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$: $\text{Et-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ bei 350°C. Dieser Wert steht in guter, quantitativer Übereinstimmung mit dem Verhältnis von 1 : 7.3 für die Methyl- bzw. n-Propyl-Abspaltung aus den Alkylradikalen **3** (vergl. Tab. 4.1.2). Die in den Abb. 3.1.3 - 3.6.3 dargestellten Arrheniusdiagramme ergeben sich nach Auftragung von $\ln (\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung}) \cdot [\text{Alkan}]$ gegen $1/T$. Aus der Steigung der jeweiligen Ausgleichsgeraden läßt sich die Differenz der Aktivierungsenergie von β -Spaltung - H-Transfer ($\Delta E_{\beta\text{-H}}$) ermitteln. Aus dem y-Achsenabschnitt der jeweiligen Geraden kann das Verhältnis der A-Faktoren von β -Spaltung/H-Transfer (A_β/A_H) bestimmt werden. Die relativen Arrheniusparameter der β -Spaltung von Alkylradikal **3** bezogen auf den H-Transfer von Cyclohexan sind in der Tab. 4.1.4 zusammengefaßt.

Tab. 4.1.4 Relative Arrheniusparameter der β -Spaltung bezogen auf H-Transfer von Cyclohexan.^{a)}

Edukt- radikal	R ¹ :	$\Delta E_{\beta\text{-H}}$ [kJ/mol] :	A_β/A_H :
3a	CH_3	32.9 ± 2.8	1.5×10^2
3b	$\text{n-C}_3\text{H}_7$	32.0 ± 2.2	8.1×10^2
3f	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ^{b)}	27.8 ± 0.6	1.1×10^3
3e	$\text{CH}_2\text{-COOCH}_3$	17.8 ± 1.6	1.4×10^2
3c	$\text{i-C}_3\text{H}_7$	14.3 ± 1.5	3.0×10^2
3d	$\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	9.7 ± 1.0	6.0×10^2

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.1 - 3.6

b) H-Donor: Cyclopentan

Aus den Daten der Tab. 4.1.4 können unter der Annahme, daß die H-Übertragung für die untersuchten Systeme annähernd gleich schnell ist, und unter Normierung auf die Methylabspaltung, die Differenzen der Aktivierungsenergie der β -Spaltungen berechnet werden. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 4.1.5 angegeben. Zum Vergleich sind die, der Literatur³⁴⁾ entnommenen Werte der Bindungsdissoziationsenergien (BDE_{H-R}) bzw. der Differenzen der Bindungsdissoziationsenergien (Normierung auf Methan) angegeben.

Tab. 4.1.5 Aktivierungsenergie differenzen (ΔE_B) und Bindungsdissoziationsenergie (BDE).³⁴⁾

R^1 :	$\Delta E_B(Me-R^1)[kJ/mol]$:	$\Delta BDE(H-Me - H-R^1)$ [kJ/mol] :	$BDE(H-R^1)$ [kJ/mol]:
CH_3	--	--	435
$n-C_3H_7$	0.9 ± 5.0	25.0	410
$\underline{c}-C_6H_{11}$	5.1 ± 3.4	35.0	400
CH_2COOCH_3	15.1 ± 4.2	40.0	395 ^{a)}
$i-C_3H_7$	18.6 ± 4.3	37.0	398
$CH_2-C_6H_5$	23.2 ± 3.8	67.2	367.8

a) Resonanzenergie: 15 kJ/mol³⁵⁾

Die in der Tab. 4.1.5 wiedergegebenen Differenzen der Bindungsdissoziationsenergien entsprechen den Differenzen der Radikalstabilitäten $\Delta\Delta H$ (vergl. Abb. 4.1.2). Ein Vergleich der zusammengestellten Daten zeigt, daß die bei der Untersuchung der β -Spaltung von Alkylradikal 3 ermittelten relativen Arrheniusparameter bzw. Differenzen der Aktivierungsenergien der β -Spaltung durchweg kleiner sind, als den Differenzen der Stabilität der Radikale entspricht.

Neuere Untersuchungen von *Tsang*³⁶⁾ und *Hase*³⁷⁾ ergaben die in Tab. 4.1.6 aufgeführten Bindungsdissoziationsenergien.

Tab. 4.1.6 Bindungsdissoziationsenergien (BDE) und Aktivierungsenergie-differenzen (ΔE_B).

R^1 :	$\Delta E_B(\text{Me}-R^1)$: [kJ/mol]	$\Delta \text{BDE}(\text{H}-\text{Me} - \text{H}-R^1)$: [kJ/mol]	$\text{BDE}(\text{H}-R^1)$: [kJ/mol]
CH_3	--	--	435
$n\text{-C}_2\text{H}_5$	--	12.5	422.5
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0.9 ± 5.0	12.5	422.5
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	18.6 ± 4.3	19.7	415.3
$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	15.1 ± 4.2	27.5	407.5 ^{a)}
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	23.2 ± 3.8	47.5	387.5 ^{b)}

a) Resonanzenergie: 15 kJ/mol³⁵⁾

b) Resonanzenergie: 35 kJ/mol³⁵⁾

Auf Grundlage der von *Tsang* und *Hase* ermittelten Bindungsdissoziationsenergien ergeben sich deutlich niedrigere Differenzen der Radikalstabilitäten (vergl. Tab. 4.1.5).

Aus den Differenzen der Bindungsdissoziationsenergien bzw. der Radikalstabilitäten (vergl. Tab. 4.1.5 und 4.1.6) würden sich die in Tab. 4.1.7 aufgeführten relativen Geschwindigkeiten der Fragmentierung ergeben.

Tab. 4.1.7 Errechnete relative Geschwindigkeit der β -Spaltung

R	: $\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$n\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$	$\text{c-}\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOCH}_3^{\text{c)}$	$i\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$
$k_{\beta, \text{rel.}}^{350^\circ\text{C a)}$	1	125	859	2254	1263	4.3×10^5
$k_{\beta, \text{rel.}}^{350^\circ\text{C b)}$	1	11	--	203	45	9652 ^{d)}

a) vergl. Tab. 4.1.5 b) vergl. Tab. 4.1.6 c) Resonanzenergie:
15 kJ/mol. d) Resonanzenergie: 35 kJ/mol.

Ein Vergleich der in der Tab. 4.1.2 angegebenen relativen Geschwindigkeiten der β -Spaltung von $\mathfrak{z}$ mit den Daten der Tab. 4.1.7 zeigt, daß die gemessenen und die errechneten Werte in der Tendenz übereinstimmen. Mit zunehmender Stabilität des Produktradikals steigt die Geschwindigkeit der β -Spaltung. Dennoch weisen die Daten erhebliche, quantitative Unterschiede auf. Da bei der β -Spaltung der Alkylradikale $\mathfrak{z}$ die Abspaltung nucleophiler Radikale durch den polaren Effekt des Substituenten (COOCH_3) begünstigt wird (vergl. Abschn. 4.2), werden größere Differenzen der Aktivierungsenergie erwartet, als den errechneten Differenzen der Radikalstabilitäten entspricht. Bei Verwendung der bisher gebräuchlichen Bindungsdissoziationsenergien (vergl. Tab. 4.1.5) ist dies jedoch nicht der Fall. Die gemessenen Aktivierungsenergiedifferenzen der β -Spaltung (ΔE_{β}) sind durchweg kleiner als die errechneten Differenzen der Radikalstabilitäten (ΔBDE).

Ein Vergleich der Daten der Tab. 4.1.6 zeigt jedoch, daß die auf Grundlage der Ergebnisse von *Tsang* und *Hase* errechneten Differenzen der Radikalstabilitäten (ΔBDE) kleiner sind als die aus der β -Spaltung erhaltenen Differenzen der Aktivierungsenergien (ΔE_{β}). So ergibt sich für das Verhältnis der β -Spaltung von n -Propyl-/ i -Propylradikal ein Wert von (ΔE_{β}) = 17.7 kJ/mol. Die errechnete Differenz der Radikalstabilitäten beträgt jedoch nur (ΔBDE) = 7.2 kJ/mol (vergl.

Tab. 4.1.6). Hieraus errechnen sich die relativen Geschwindigkeiten der Fragmentierung von n-Propyl-/i-Propylradikal zu 1' : 13 (vergl. Tab. 4.1.2) bzw. 1 : 4 (vergl. Tab. 4.1.7); d.h., das i-Propylradikal wird deutlich schneller abgespalten, als aufgrund der Differenzen der Radikalstabilitäten zu erwarten. Dies ist zum Teil dadurch zu erklären, daß bei der Berechnung der relativen Geschwindigkeiten auf Grundlage der Radikalstabilitäten davon ausgegangen wird, daß die β -Spaltung weder durch polare noch durch sterische Effekte beeinflusst wird; d.h., die Differenz der Radikalstabilität entspricht der Differenz der Aktivierungsenergie im Übergangszustand $\Delta\Delta H_o^f = \Delta E$ (vergl. Abb. 4.1.2). Wie in Abschn. 4.2 noch näher diskutiert wird, üben polare³⁸⁾ und sterische Effekte³⁹⁾ jedoch einen erheblichen Einfluß^{40,41)} auf die Geschwindigkeit der β -Spaltung aus, so daß die Aktivierungsenergie (ΔE) deutlich von der Differenz der Radikalstabilitäten ($\Delta\Delta H_o^f$) abweicht. Dies bedeutet, daß die Geschwindigkeit der β -Spaltung nur zu einem Teil von der Stabilität des Produkt-radikals abhängt.

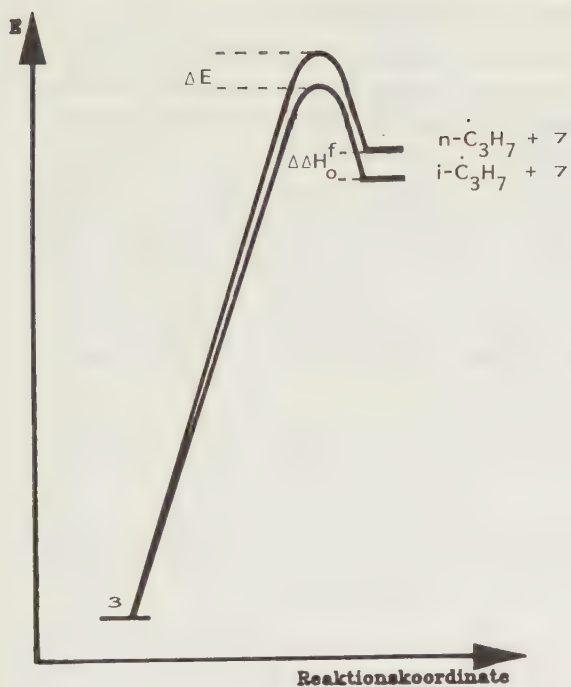
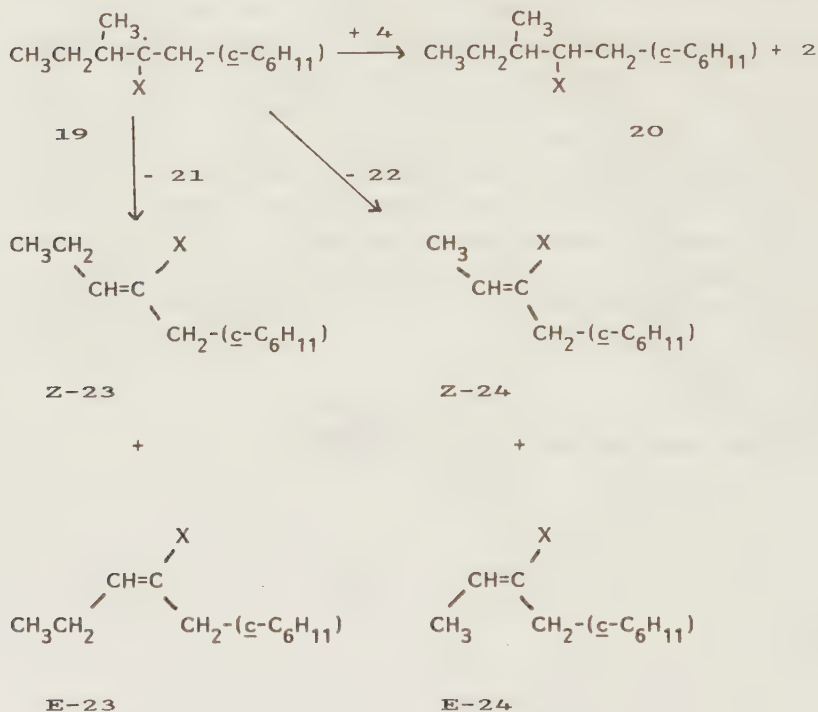


Abb. 4.1.2 Energiediagramm der β -Spaltung von Alkylradikal **3**.

4.2 Einfluß polarer Effekte auf die β -Spaltung von Alkylradikalen.

Zur Untersuchung des Einflusses polarer Substituenteneffekte auf die β -Spaltung von Alkylradikalen wurden die in Abb. 4.2.1 dargestellten Systeme umgesetzt.



	a	b	c	d
X:	COOCH ₃	C ₆ H ₅	p-OCH ₃ -C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄

Die Abb. 4.2.1 zeigt schematisch den Reaktionsweg der β -Spaltung des Alkylradikals **19** zu den Produkten **23** und **24**. Dieses System ermöglicht somit die Untersuchung der β -Spaltung der Alkylradikale **21** ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$) und **22** ($\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$) in intramolekularer Konkurrenzreaktion. Ferner sind Aussagen über die Stereochemie der β -Spaltung möglich, da die jeweiligen Radikalfragmentierungen zu Z- und E-Produkten führen. Eine Folgereaktion (Addition von Cyclohexan) der Produktalkene **23** und **24** wird nicht beobachtet (vergl. Abschn. 3.7 - 3.10).

In der Tab. 4.2.1 sind die Produktausbeuten der β -Spaltung der Alkylradikale **19a** - **19d** bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

Tab. 4.2.1 Ausbeuten der β -Spaltung von Alkylradikalen **19** ^{a)}

Edukt- radikal:	X:	Ausbeute (23 + 24)	[mol-%]
		bei 350°C:	bei 450°C:
19a	COOCH_3	14.7	32.7
19b	C_6H_5	6.0	12.8
19c	$p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	7.4	14.2
19d	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	9.0	17.7

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.7 - 3.10.

Die Daten der Tab. 4.2.1 zeigen, daß Substituenten mit C-C- π -Orbitalen (z.B. C_6H_5 -), die mit dem halbbesetzten Atomorbital des Edukt-radikals überlappen können, die Geschwindigkeit der β -Spaltung verringern. Das stabilere Alkylradikal **19b** ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$) fragmentiert langsamer als das Alkylradikal **19a** ($\text{X} = \text{COOCH}_3$); d.h., die β -Spaltung von Alkylradikalen verläuft umso langsamer, je stabiler das Edukt-radikal ist.

Die Werte der Tab. 4.2.1 zeigen weiter einen Anstieg der Reaktivität der β -Spaltung in der Reihenfolge $C_6H_5 < p-CH_3O-C_6H_4 < p-Cl-C_6H_4$; d.h., sowohl der p-Methoxysubstituent als auch der p-Chlorsubstituent üben gleichgerichtete polare -I-Effekte aus und beschleunigen die Ab-spaltung nucleophiler Radikale (im Vergleich zu Phenyl). Radikalstabilisierende mesomere Effekte der p-Substituenten scheinen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Es ergeben sich jedoch nur relativ kleine Reaktivitätszunahmen. Ähnliche Ergebnisse wurden von Neumann et al.⁴²⁾ bei Untersuchungen zur Stabilität von Triphenylmethylradikalen erhalten. Die Autoren untersuchten den Einfluß p-ständiger Substituenten auf die Stabilität von 4,4'-substituierten Triphenylmethylradikalen und stellten fest, daß sowohl elektronenschiebende als auch elektronenziehende Substituenten die Stabilität der Tritylradikale erhöhten.

Aus dem Produktverhältnis $(23 + 24) / 20$ der Reaktion von Alkylradikal 19 (vergl. Abb. 4.2.1) ergibt sich das Verhältnis von β -Spaltung/H-Transfer. Die aus den Umsetzungen der Alkene 18a-d ermittelten Werte für das Verhältnis von β -Spaltung/H-Transfer bei 350°C und 450°C sind in der Tab. 4.2.2 zusammengestellt.

Tab. 4.2.2 Verhältnis von β -Spaltung/H-Transfer^{a)}

Edukt- radikal:	X:	β -Spaltung ^{b)} H-Transfer bei 350°C	β -Spaltung ^{b)} H-Transfer bei 450°C
19a	-COOCH ₃	0.84	2.0
19b	-C ₆ H ₅	2.47	4.4
19c	-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	2.35	5.6
19d	-C ₆ H ₄ -p-Cl	2.77	5.7

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.7 - 3.10.

b) $(23 + 24) / 20$

Tab. 4.2.3 gibt die bei 350°C und 450°C ermittelten Verhältnisse der β -Spaltung(Ethyl)/ β -Spaltung(Methyl) (24 / 23) wieder. Die Abb. 4.2.2 zeigt eine graphische Darstellung dieser Produktverhältnisse über den gemessenen Temperaturbereich.

Tab. 4.2.3 Verhältnis von $\beta_{\text{Ethyl}}/\beta_{\text{Methyl}}$ ^{a)}

Edukt- radikal:	X:	$\beta_{\text{Ethyl}}/\beta_{\text{Methyl}}$ ^{b)}	$\beta_{\text{Ethyl}}/\beta_{\text{Methyl}}$ ^{b)}
		bei 350°C	bei 450°C
19a	-COOCH ₃	17.8	12.6
19b	-C ₆ H ₅	7.3	6.5
19c	-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	8.9	6.9
19d	-C ₆ H ₄ -p-Cl	9.4	7.7

b) 24 / 23

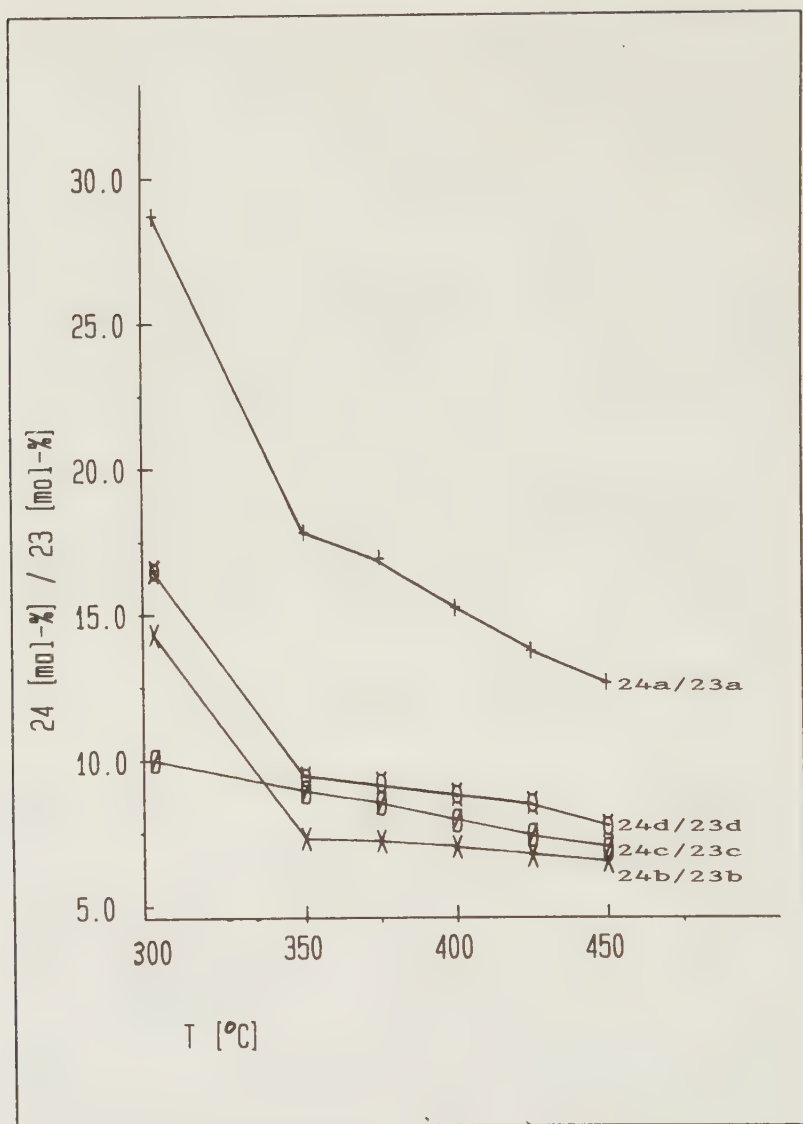


Abb. 4.2.2 Produktverhältnisse (24/23) der β -Spaltung (Ethyl/Methyl).

Mit den, aus den Umsetzungen der Alkene **18a-d** gemessenen Werten für die Verhältnisse von β -Spaltung/H-Transfer und β -Spaltung(Ethyl)/ β -Spaltung(Methyl) lassen sich die in den Abschn. 3.7 - 3.10 dargestellten Arrheniuskorrelationen durchführen. Aus der Steigung bzw. dem y-Achsenabschnitt der jeweiligen Ausgleichsgeraden, sind die in Tab. 4.2.4 zusammengestellten relativen Arrheniusparameter der β -Spaltung von Alkylradikal **19** errechnet worden.

Tab. 4.2.4 Relative Arrheniusparameter der β -Spaltung von Alkylradikal **19** bezogen auf H-Transfer von Cyclohexan^{a)}

Edukt- radikal:	$\Delta E_{\beta-H}^{b)}$	$A_{\beta}/A_H:$	$\Delta E_{(\beta_{Et}-\beta_{Me})}^{b)}$	$A_{\beta_{Et}}/A_{\beta_{Me}}:$
19a	22.2 ± 1.0	$(3.7 \pm 0.8) \times 10^2$	-18.2 ± 1.9	0.6 ± 0.2
19b	17.2 ± 2.7	$(4.0 \pm 2.7) \times 10^2$	-4.5 ± 0.5	3.0 ± 0.3
19c	23.2 ± 1.5	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^3$	-8.4 ± 0.6	1.6 ± 0.2
19d	22.4 ± 2.3	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^3$	-7.2 ± 0.8	2.4 ± 0.5

a) Reaktionsbedingungen: siehe Abschn. 3.7 - 3.10

b) in [kJ/mol]

Eine Analyse der in den Tab. 4.2.2 - 4.2.4 zusammengestellten Ergebnisse zeigt zunächst einmal den erwarteten Anstieg der β -Spaltung mit steigender Reaktionstemperatur. Dies ist durch die, gegenüber dem H-Transfer, höhere Aktivierungsenergie der β -Spaltung zu erklären. Mit steigender Temperatur wird die β -Spaltung relativ zum H-Transfer begünstigt.

Die in der Tab. 4.2.3 aufgeführten Verhältnisse von $\beta_{Ethyl}/\beta_{Methyl}$ zeigen einen deutlichen Selektivitätssprung beim Übergang von dem Carboxymethyl-substituierten Alkylradikal **19a** zu den Phenyl-substituierten Alkylradikalen **19b-d**. Die Selektivität der Radikalabsplattung β_{Et}/β_{Me} ist im Falle des Alkylradikals **19a** ca. um den

Faktor 2 größer; d.h., das Radikal **19a** reagiert selektiver als die Radikale **19b-d**. Dieser Selektivitätsunterschied wird auch durch die in der Tab. 4.2.4 angegebenen Arrheniusparameter belegt. So ist die ermittelte Differenz der Aktivierungsenergie zwischen Ethyl- bzw. Methylspaltung aus dem Alkylradikal **19a** $\Delta E_{(\beta_{Et}-\beta_{Me})} = -18.2 \text{ kJ/mol}$ deutlich größer als die entsprechenden Differenzen der Alkylradikale **19b-d**. Bemerkenswert ist die erhöhte Selektivität der β -Spaltung von Alkylradikal **19a** deshalb, weil das Radikal **19a** reaktiver ist als die Radikale **19b-d**. Man beobachtet also einen Anstieg der Selektivität der β -Spaltung mit zunehmender Reaktivität. Diese Umkehr des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips läßt sich, in Analogie zur radikalischen Addition an Alkene, durch den polaren Effekt des Substituenten X im Alkylradikal erklären. Untersuchungen von Tedder^{20,43)} und Walton^{44,45)} zum polaren und sterischen Effekt bei der radikalischen Addition an substituierte Alkene haben gezeigt, daß die Addition nucleophiler Radikale (wie z.B. $\dot{C}H_3$) an Alkene durch elektronenziehende Substituenten am Alken beschleunigt wird, während die Addition elektrophiler Radikale⁴⁶⁾ (wie z.B. $\dot{C}F_3$) verlangsamt wird; d.h., die Polarität kann den Haupteffekt auf die Gesamtgeschwindigkeit der radikalischen Addition an Olefine ausüben.¹⁸⁾ Weiter erkannten die Autoren, daß polare Effekte zum entscheidenden Faktor für die Regioselektivität der Addition werden können, wenn sterische Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Tab. 4.2.5 gibt einige, der von Tedder und Walton ermittelten Ergebnisse bei der Addition von Radikalen an fluoridierte Alkene wieder.

Tab. 4.2.5 Regioselektivität ($\alpha:\beta$) und relative Geschwindigkeitskonstanten (k/k_e) der Addition an fluorierte Alkene.¹⁾

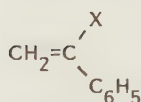
	$\alpha \quad \beta$ $\text{CH}_2=\text{CHF}$		$\alpha \quad \beta$ $\text{CH}_2=\text{CF}_2$		$\alpha \quad \beta$ $\text{CHF}=\text{CF}_2$	
	k/k_e	$\alpha:\beta$	k/k_e	$\alpha:\beta$	k/k_e	$\alpha:\beta$
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	1.1	1:0.2			5.8	1:2.1
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{F}$	0.4	1:0.3		1:0.4		1:2.0
$\dot{\text{C}}\text{HF}_2$	0.4	1:0.2	0.1	1:0.1	0.3	1:0.9
$\dot{\text{C}}\text{F}_3$	0.5	1:0.1	0.2	1:0.04	0.05	1:0.5

k_e = Geschwindigkeitskonstante der Addition an Ethylen.

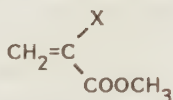
Die Ergebnisse der Tab. 4.2.5 zeigen, daß mit zunehmender Elektrophilie der Radikale die Addition langsamer wird (vergl. Addition an Vinylfluorid). Die Addition an Vinylfluorid erfolgt bevorzugt in α -Position, hervorgerufen durch den sterischen Effekt des Substituenten am β -Kohlenstoff. Ein Vergleich mit der Addition an Trifluorethylen zeigt, daß die weniger elektrophilen Radikale ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$ und $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{F}$) bevorzugt in β -Position addieren. Die Regioselektivität kehrt sich um. Die sterischen Effekte spielen bei der Addition an Trifluorethylen eine geringere Rolle als bei der Addition von $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ und $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{F}$ an Vinylfluorid, da die Einführung des zweiten Fluoratoms in die β -Position, die sterische Wechselwirkung nicht verdoppelt. Der Polaritätsunterschied der α - und β -Position in Trifluorethylen und Vinylfluorid bleibt jedoch gleich; d.h., die Polarität gewinnt die Oberhand. Das nucleophile Methylradikal reagiert schneller und selektiver als das elektrophile Trifluormethylradikal.

Gleiche Ergebnisse wurden von Giese et al.⁴⁷⁾ bei der Untersuchung von polaren Substituenteneinflüssen bei der Addition von Alkylradikalen an Alkene erhalten. Die Autoren untersuchten die Addition von Cyclohexylradikalen an substituierte Styrole 32, Acrylsäuremethyl-

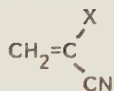
ester 33 und Acrylnitrile 34 .



32



33



34

Sie stellten fest, daß die Additions-geschwindigkeit des Cyclohexylradikals mit zunehmender Akzeptorwirkung des Substituenten X am nicht angegriffenen vinylischen Kohlenstoffatom der Alkene steigt. Ein elektronenziehender Substituent X beschleunigt also die Addition des nucleophilen Cyclohexylradikals. Dieser polare Effekt nimmt mit steigender Reaktivität der Alkene noch zu; d.h., der polare Effekt ist in den reaktiveren Acrylnitrilen größer als in den weniger reaktiven Styrolen. Weitere Untersuchungen von Giese et al. unter Variation der eingesetzten Alkylradikale ergaben gleichlautende Ergebnisse. So beobachteten die Autoren bei der Addition unterschiedlich substituierter Alkylradikale⁵⁰⁾ an elektronenarme Alkene⁵¹⁾ ebenfalls eine Umkehr des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips;^{52,53)} d.h., die Reaktivität⁵⁴⁾ und die Selektivität⁵⁵⁾ der Addition von Alkylradikalen nahm in der Reihenfolge prim. < sek. < tert. Alkylradikal zu (vergl. Tab. 4.2.6).

Tab. 4.2.6 Relative Geschwindigkeitskonstanten⁵⁰⁾ (k_{rel})^{a)} der Addition von Alkylradikalen an Alkene.

	$n\text{-}\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$	$\text{c-}\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	$\text{t-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	1	1	1
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CN} \end{array}$	2.9	3.6	5.2
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CN} \end{array}$	19	30	45

a) Die Meßwerte geben die rel. Geschwindigkeitskonstanten pro angegriffenem vinylischem C-Atom an. Das niedriger substituierte C-Atom wird weit bevorzugt angegriffen.

Die Tab. 4.2.6 gibt einige der von Giese et al. ermittelten Ergebnisse der radikalischen Addition wieder. Die beobachteten polaren Effekte bei der radikalischen Addition lassen sich im Rahmen der Grenzorbitaltheorie⁵⁶⁾ beschreiben. Hiernach dominiert bei der radikalischen Addition nucleophiler Radikale an elektronenarme Alkene die Wechselwirkung des halbbesetzten SOMO des Radikals⁵⁷⁾ mit dem unbesetzten LUMO des Alkens;⁵⁸⁾ (vergl. Abb. 4.2.3) d.h., Substituenten, die den Energieunterschied von SOMO und LUMO verringern (Elektronendonoren im Radikal/Elektronenakzeptoren im Alken) erhöhen die Grenzorbitalwechselwirkung und damit die Reaktivität und die Selektivität der Radikale und der Alkene.

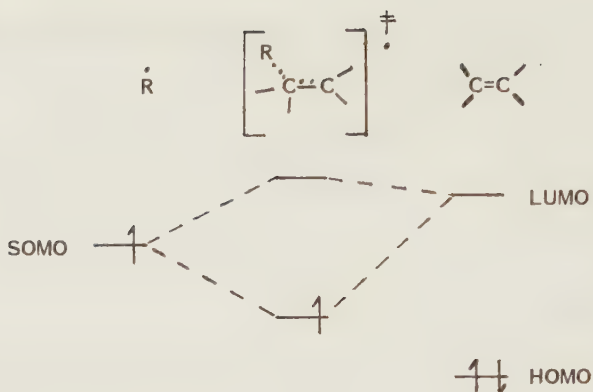


Abb. 4.2.3 Grenzorbital-Wechselwirkung zwischen dem halbbesetzten Orbital (SOMO) eines Radikals und dem unbesetzten Orbital (LUMO) eines Alkens.⁵⁰⁾

Wenn sterische Effekte nur eine geringe Rolle spielen, steigt hiernach die Selektivität der radikalischen Addition mit zunehmender Reaktivität der Radikale und Alkene an. Die polaren Effekte der radikalischen Addition können auch durch das Auftreten von Partialladungen im Übergangszustand⁵⁰⁾ gedeutet werden. Aufgrund der Wechselwirkung des SOMO des Radikals mit dem unbesetzten LUMO des Alkens, erfolgt der Angriff des Radikals auf das C-C- π -System nicht zentral, wie auch durch ab initio-Rechnungen⁵⁹⁾ nachgewiesen werden konnte.⁶⁰⁾ Abb. 4.2.4 zeigt den unsymmetrischen Übergangszustand der radikalischen Addition.

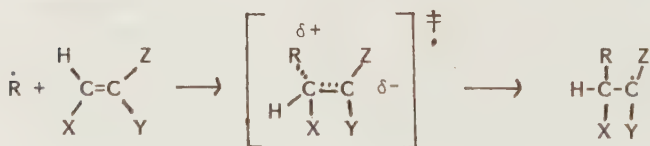


Abb. 4.2.4 Übergangszustand der radikalischen Addition an elektronen-arme Alkene.

Substituenten, die die im Übergangszustand auftretenden Partialladungen stabilisieren, erniedrigen die Energie des Übergangszustands und erhöhen die Additions geschwindigkeit. Elektronenspendende Substituenten am Radikal und elektronenziehende Substituenten am Alken sollten somit die Geschwindigkeit der Addition erhöhen, wenn sterische Effekte eine geringe Rolle spielen.

Da die β -Spaltung die Rückreaktion der radikalischen Addition an Alkene ist, muß sie durch die im Übergangszustand der Reaktion wirkenden polaren Effekte in gleicher Weise wie die radikalische Addition beeinflußt werden; d.h. elektronenziehende Substituenten am Radikalzentrum sollten die β -Spaltung nucleophiler Radikale begünstigen. Hieraus erklären sich die Reaktivitätsunterschiede der β -Spaltung der Alkylradikale **19a** und **19b** (vergl. Tab. 4.2.1). Der elektronenziehende Substituent ($X = \text{COOCH}_3$) im Alkylradikal **19a** beschleunigt die Abspaltung der nucleophilen Radikale **21** und **22**. Die in der Tab. 4.2.3 angegebenen Selektivitäten der Ethyl/Methyl-Abspaltung steigen mit zunehmender Akzeptorwirkung des Substituenten am Radikalzentrum ($\text{C}_6\text{H}_5 < p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4 < p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4 < \text{COOCH}_3$). Auch in dieser Reihe wird der -I-Effekt der p-Methoxy-Gruppe deutlich (vergl. Tab. 4.2.1). Mesomere, radikalstabilisierende Effekte scheinen eine untergeordnete Rolle zu spielen.¹⁹⁾ In der gleichen Reihenfolge steigt, wie ein Vergleich mit den Daten der Tab. 4.2.1 zeigt, auch die Reaktivität der β -Spaltung. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den Untersuchungen der radikalischen Addition ist auch bei der β -Spaltung von Alkylradikalen eine mit der Reaktivität von Radikal und Alken steigende Selektivität der Reaktion festzustellen. Besonders ausgeprägt ist der polare Effekt des Substituenten im Alkylradikal **19a**. Die stark elektronenziehende Carboxymethylgruppe bewirkt eine hohe Selektivität der Ethyl/Methyl-Spaltung. Die Abspaltung des nucleophileren Radikals (Ethyl) wird durch den starken polaren Effekt deutlich beschleunigt (relativ zur Methylabspaltung). Aus den von Tsang und Hase ermittelten Radikalstabilitäten ergibt sich für Ethyl- und Methylradikal eine Differenz von 12.5 kJ/mol (vergl. Tab. 4.1.6.). Der bei der Untersuchung der β -Spaltung von Alkylradikal **19a** gemessene Wert für die Differenz der Aktivierungsener-

gie der Ethyl-/Methylabspaltung ist mit 18.2 kJ/mol (vergl. Abb. 4.2.5) deutlich größer. Die Differenz von 5.7 kJ/mol ist auf den polaren Effekt des Carboxymethylsubstituenten zurückzuführen, der eine deutliche Selektivitätssteigerung bewirkt. Die bei der Abspaltung eines Ethylradikals aus den Alkylradikalen 19a-d auftretende sterische Wechselwirkung mit dem verbleibenden Methylsubstituenten, dürfte in etwa der sterischen Wechselwirkung bei der Abspaltung eines Methylradikals (Wechselwirkung mit verbleibendem Ethylsubstituenten) entsprechen, so daß die um 5.7 kJ/mol erhöhte Aktivierungsenergie-differenz der Ethyl-/Methylabspaltung allein aus dem polaren Effekt des Substituenten ($X=COOCH_3$) resultiert.

Dieser polare Effekt des Carboxymethylsubstituenten sollte in gleicher Weise die Selektivität der Addition (Rückreaktion) eines Methyl- bzw. Ethylradikals an den entsprechend substituierten Acrylsäuremethylester beeinflussen. Die Addition eines Ethylradikals wird aufgrund des polaren Effekts des Carboxymethylsubstituenten stärker beschleunigt als die Addition eines Methylradikals. Aus dem gemessenen Substituenteneffekt (5.7 kJ/mol) errechnet sich für die Addition an den entsprechend substituierten Acrylsäuremethylester ein Verhältnis der Additionsgeschwindigkeiten von Et/Me = 3.0 (bei 350°C).

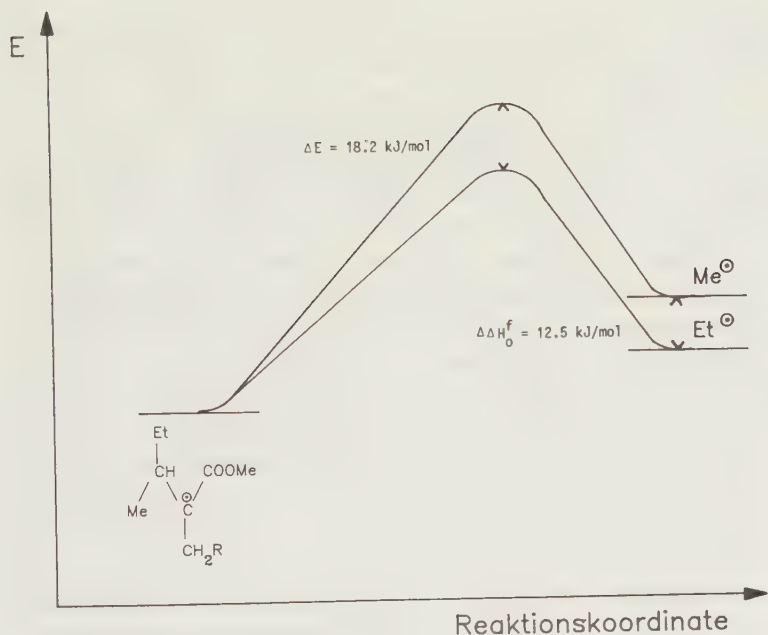


Abb. 4.2.5 β -Spaltung von Alkylradikal **19a**

Bei der Fragmentierung des Radikals **19b** wird eine Differenz der Aktivierungsenergien von 4.5 kJ/mol gemessen (vergl. Abb. 4.2.6). Die Übergangszustände der Ethyl- bzw. Methylabspaltung liegen um 8 kJ/mol näher zusammen als die Grundzustände der gebildeten Radikale. Der polare Effekt der Phenylgruppe von -8 kJ/mol vermindert in diesem Fall die Selektivität der β -Spaltung beträchtlich.

Der gleiche polare Effekt des Phenylsubstituenten sollte die Selektivität und die Reaktivität der Addition eines Methyl- bzw. Ethylradikals an das entsprechend substituierte Styrol beeinflussen. Die Addition eines Ethylradikals wird nach den erhaltenen Ergebnissen langsamer erfolgen als die Addition eines Methylradikals. Aus dem gemessenen polaren Substituenteneffekt (-8 kJ/mol) der Phenylgruppe errechnet sich für die Addition von Methyl bzw. Ethyl an das entsprechend

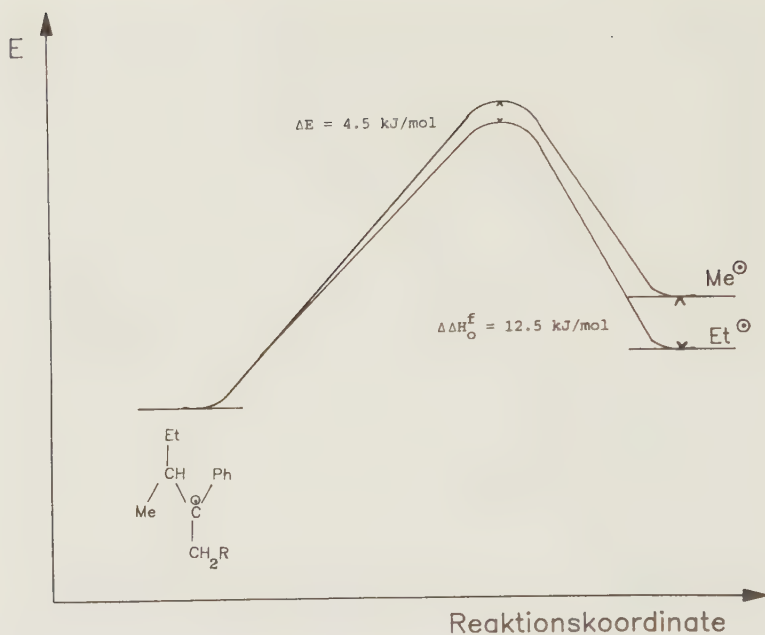


Abb. 4.2.6 β -Spaltung von Alkylradikal 19b

substituierte Styrolerivat ein Verhältnis der Additionsgeschwindigkeiten von Me/Et = 4.7 (bei 350°C). Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der radikalischen Addition. So ermittelten Szwarc et al.⁶¹⁾ für die Addition eines Methylradikals an Styrol die folgenden Arrheniusparameter: $E_a = 23.8 \text{ [kJ/mol]}$; $\lg A = 8.77 \text{ [l mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$.

Aus Messungen von Mc Callum et al.⁶²⁾ ergeben sich die Arrheniusparameter für die Addition eines Ethylradikals an Styrol zu: $E_a = 17.2 \text{ [kJ/mol]}$; $\lg A = 7.59 \text{ [l mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$.

Aus diesen, in verschiedenen Untersuchungen ermittelten Arrheniusparametern errechnet sich für die Addition eines Methyl- bzw. Ethylradikals an Styrol ein Verhältnis der Additionsgeschwindigkeiten von Me/Et = 4.2 (bei 350°C).

Weniger ausgeprägte Reaktivitäts- und Selektivitätsunterschiede sind bei den Untersuchungen der β -Spaltung der Alkylradikale **19c** + **d** festzustellen. Der polare -I-Effekt der in p-Stellung eingefügten Substituenten (-OCH₃ und -Cl) auf das Radikalzentrum wird durch die dazwischenliegende Phenylgruppe abgeschwächt, so daß nur geringe Reaktivitäts- (vergl. Tab. 4.2.1) und Selektivitätssteigerungen (vergl. Tab. 4.2.3) in der Reihe **19b** < **19c** < **19d** festzustellen sind. Die ermittelten Differenzen der Aktivierungsenergien der Ethyl-/Methylabspaltung (vergl. Tab. 4.2.4) sind deutlich kleiner als die errechneten Differenzen der Radikalstabilitäten (12.5 kJ/mol). Dies ist auf den stabilisierenden Effekt der Phenylgruppe zurückzuführen. Der Phenylsubstituent stabilisiert die Alkylradikale **19b-d** und senkt somit die Energie des halbbesetzten Orbitals (SOMO) des Radikals. Dies führt nach der Grenzorbitaltheorie zu einer verminderten Wechselwirkung mit dem unbesetzten Orbital (LUMO) des entstehenden Alkens. Reaktivität und Selektivität nehmen ab. Aufgrund der schlechteren Orbitalwechselwirkung werden durch Substituentenvariation hervorgerufene Energieänderungen abgeschwächt, so daß nur geringe Selektivitätsunterschiede festzustellen sind.

Der polare Effekt von Substituenten X und abgespaltenem Alkylradikal auf die β -Spaltung kann folgendermaßen beschrieben werden: Elektronenziehende Substituenten X beschleunigen die Abspaltung nucleophiler Radikale und verlangsamen die Abspaltung elektrophiler Radikale. Umgekehrt verlangsamen elektronenschiebende Substituenten X die Abspaltung nucleophiler Radikale und beschleunigen die Abspaltung elektrophiler Radikale.

Polare Effekte beeinflussen die β -Spaltung von Alkylradikalen in der gleichen Weise, wie sie die radikalische Addition beeinflussen.

Demnach steigt die Selektivität der β -Spaltung, in Analogie zur radikalischen Addition, mit zunehmender Reaktivität der Radikale an, wenn sterische Effekte eine untergeordnete Rolle spielen.

4.3 Einfluß polarer Effekte auf die Stereochemie der β -Spaltung von Alkylradikalen.

Wie in Abschn. 4.2 bereits diskutiert, ergaben die Untersuchungen zur β -Spaltung der Alkylradikale **19a-d** eine Zunahme der Selektivität hinsichtlich der Ethyl-/Methylabspaltung mit steigender Reaktivität der Alkylradikale **19a-d**. Eine Analyse der in den Tab. 4.3.1 und 4.3.2 zusammengestellten Daten zur E/Z-Stereoselektivität der β -Spaltung zeigt, daß die E/Z-Stereoselektivität der β -Spaltung ebenfalls vom Einfluß des Substituenten X (vergl. Abb. 4.2.1) abhängig ist. So ist festzustellen, daß bei den untersuchten Systemen bevorzugt das jeweilige E-Produkt der β -Spaltung gebildet wird und daß die E/Z-Stereoselektivität der Ethylabspaltung durchweg größer ist als die E/Z-Stereoselektivität der Methylabspaltung. (Die Abb. 4.3.1 und 4.3.2 zeigen die E/Z-Produktverhältnisse der Methyl- bzw. Ethylabspaltung über den untersuchten Temperaturbereich).

Tab. 4.3.1 E/Z-Verhältnisse der Methylabspaltung^{a)}

Edukt- radikal	X:	E-23/Z-23 bei 350°C:	E-23/Z-23 bei 450°C:
19a	-COOCH ₃	3.33	2.0
19b	-C ₆ H ₅	1.77	1.19
19c	-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	1.34	1.22
19d	-C ₆ H ₄ -p-Cl	1.56	1.33

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.7 - 3.10

Tab. 4.3.2 E/Z-Verhältnisse der Ethylabspaltung^{a)}

Edukt- radikal:	X:	E-24 / Z-24 bei 350°C:	E-24 / Z-24 bei 450°C:
19a	-COOCH ₃	2.97	2.26
19b	-C ₆ H ₅	2.5	1.72
19c	-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	2.27	1.68
19d	-C ₆ H ₄ -p-Cl	2.33	1.74

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.7 - 3.10

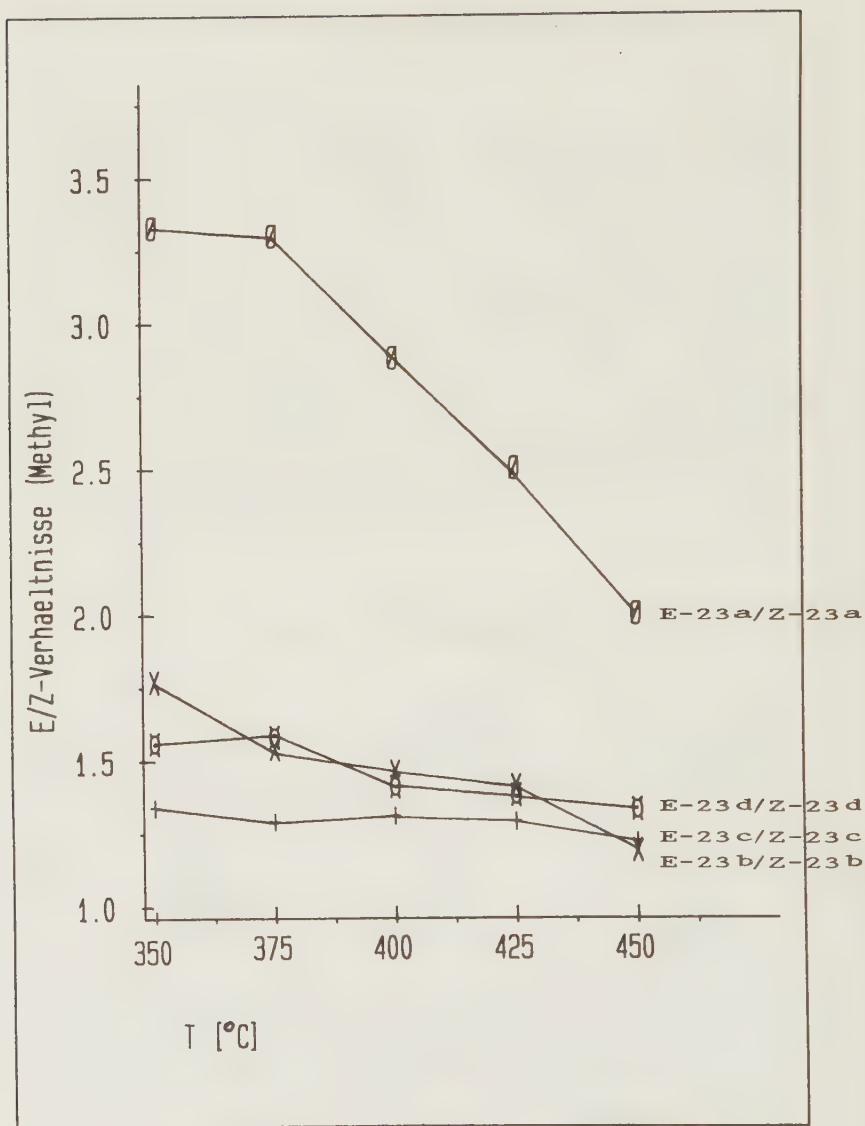


Abb. 4.3.1 Produktverhältnisse (E-23/Z-23) der β -Spaltung (Methyl).

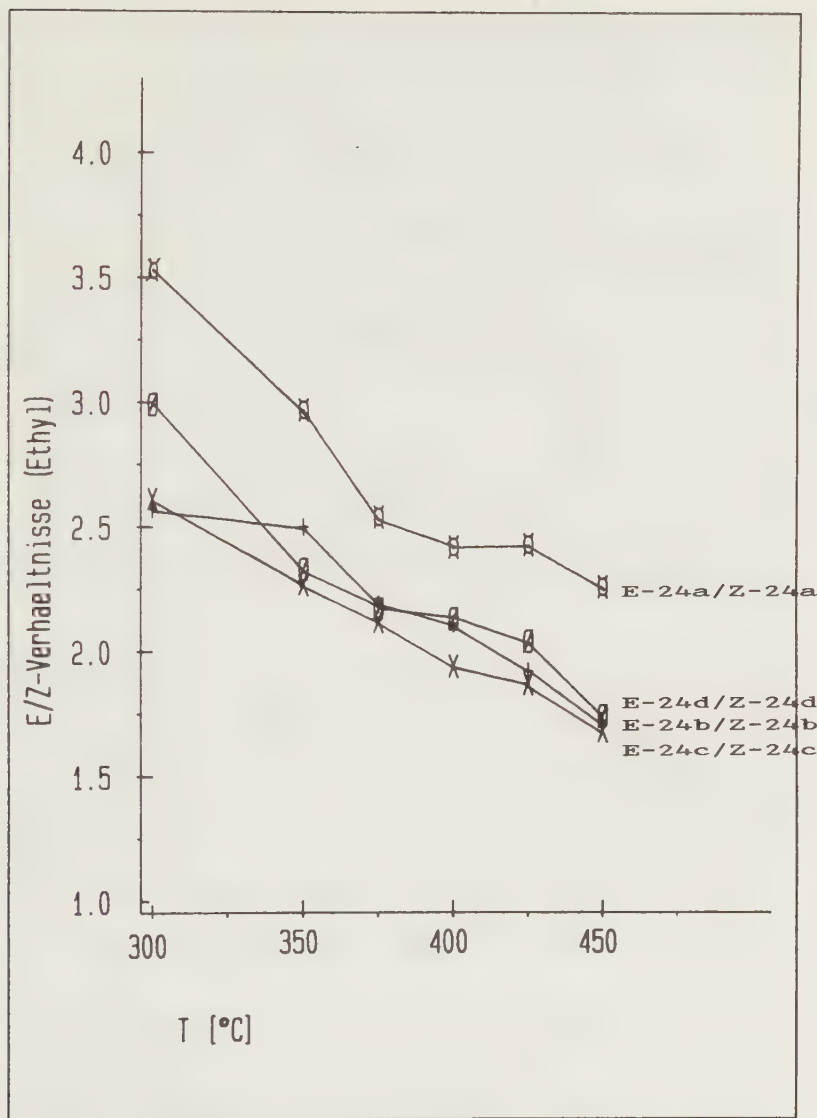
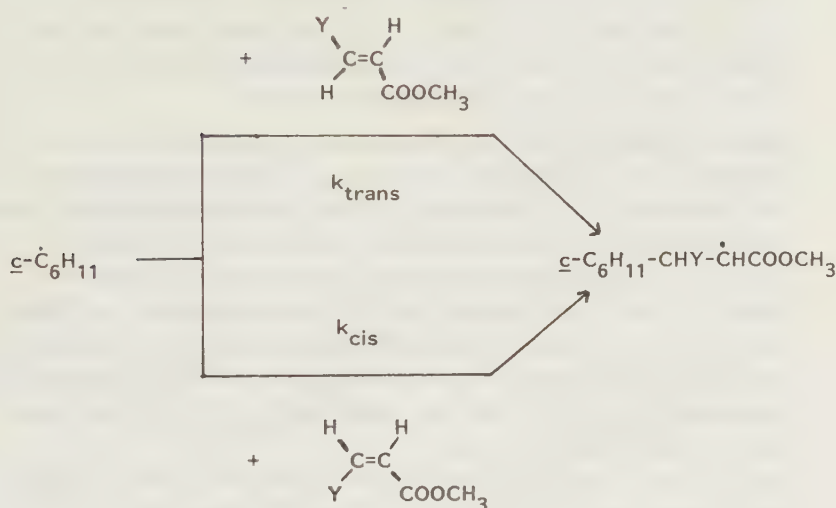


Abb. 4.3.2 Produktverhältnisse (E-24/Z-24) der β -Spaltung (Ethyl).

Die beobachtete größere E/Z-Stereoselektivität der Ethylabspaltung gegenüber der Methylabspaltung läßt sich, wie in Abschn. 4.2 bereits diskutiert, im Rahmen der Grenzorbitaltheorie erklären. Die größere Wechselwirkung zwischen dem SOMO des nucleophileren Radikals (Ethyl) und dem LUMO des Alkens bei der radikalischen Addition, führt dazu, daß die Addition des Ethylradikals durch den polaren Effekt des Substituenten X am Alken stärker beeinflußt wird als die Addition des weniger nucleophilen Methylradikals; d.h., elektronenziehende Substituenten am Alken erhöhen die Differenz der Aktivierungsenergie der radikalischen Addition an ein cis- bzw. trans-Alken in Abhängigkeit von der Nucleophilie des angreifenden Radikals. In Analogie zur radikalischen Addition sind somit die erhöhten E/Z-Stereoselektivitäten der Ethylabspaltung gegenüber der Methylabspaltung zu verstehen. Die β -Spaltung zum Z-Produkt wird durch die im Übergangszustand auftretende abstoßende Wechselwirkung der vicinalen Substituenten (COOCH_3 und CH_3 bzw. COOCH_3 und C_2H_5) erschwert und benötigt somit eine etwas höhere Aktivierungsenergie als die β -Spaltung zum E-Produkt. Hieraus erklärt sich die bei allen Systemen beobachtete, bevorzugte Bildung der E-Produkte.

Die Ergebnisse zur Stereoselektivität der β -Spaltung von Alkylradikalen stehen in guter Übereinstimmung mit den von Giese et al.¹⁹⁾ ermittelten Ergebnissen⁶³⁾ zum cis-Effekt bei radikalischen Additionen an Alkene.⁶⁴⁾ So stellten die Autoren fest, daß die Addition des Cyclohexylradikals an trans-Alkene rascher erfolgt als an cis-Alkene, und daß der sogenannte cis-Effekt mit der Größe des Substituenten am angegriffenen C-Atom des Alkens steigt.⁶⁵⁾ Die Tab. 4.3.3 gibt einige, der von Giese und Lachhein⁶³⁾ ermittelten Ergebnisse wieder.

Tab. 4.3.3 Relative Geschwindigkeit der Addition des Cyclohexylradikals an trans- und cis-Alkene ($k_{\text{trans}}/k_{\text{cis}}$)⁶³⁾



Y:	CH_3	Cl	C_6H_5	COOCH_3	H
$k_{\text{trans}}/$					
k_{cis}	1.4	1.6	5.0	10.0	1.0

Umsetzung in Dichlormethan bei 20°C

Erklärt werden die in der Tab. 4.3.3 wiedergegebenen Reaktivitätsunterschiede⁶⁶⁾ bei der radikalischen Addition an trans- bzw. cis-Alkene durch die abstoßende Wechselwirkung zwischen den vicinalen Substituenten im cis-Alken, die einer Einebnung des π -Systems entgegenwirken.⁶⁷⁾ Die radikalische Addition an cis-Alkene wird durch diesen Effekt verlangsamt. In gleicher Weise wirkt sich der cis-Effekt auf

die β -Spaltung von Alkylradikalen zu E(trans)- bzw. Z(cis)-Alkenen aus, so daß bevorzugt E- bzw. trans-Produkte gebildet werden. Daß dieser cis-Effekt durch den Einfluß elektronenziehender Substituenten im Alkylradikal **19** verstärkt werden kann, zeigt der Vergleich der E/Z-Stereoselektivitäten der β -Spaltung von Alkylradikal **19a** und **19b** (vergl. Tab. 4.3.1 und 4.3.2). Mit zunehmender Reaktivität des Alkylradikals steigt auch die E/Z-Stereoselektivität an.

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den von *Szwarc* et al.⁶⁶⁾ veröffentlichten Ergebnissen zur Addition von Methylradikalen an trans- und cis-Stilben sowie an Fumarsäure- und Maleinsäurediethylester. Die Autoren geben für die Addition eines Methylradikals an trans- bzw. cis-Stilben ein Verhältnis der relativen Geschwindigkeiten von 3:1 (bei 65°C) an. Für die Addition an Fumarsäurediethylester und Maleinsäurediethylester wird das Verhältnis der relativen Geschwindigkeiten mit 6:1 angegeben (bei 65°C). Mit zunehmendem Elektronenzug der Substituenten am Alken, wird die Selektivität der Addition des nucleophilen Methylradikals erhöht.

Die geringen, durch den Phenylring abgeschwächten, polaren Effekte der p-Substituenten (OCH_3 und Cl) in den Alkylradikalen **19c** und **19d** beeinflussen hingegen die E/Z-Stereoselektivität der β -Spaltung kaum, so daß keine nennenswerte Selektivitätsänderung gegenüber dem Alkylradikal **19b** festgestellt werden kann.

Die β -Spaltung der Alkylradikale **26a** und **26c** (vergl. Abschn. 3.11 und 3.13) führt ebenfalls zu E- und Z-Produkten.

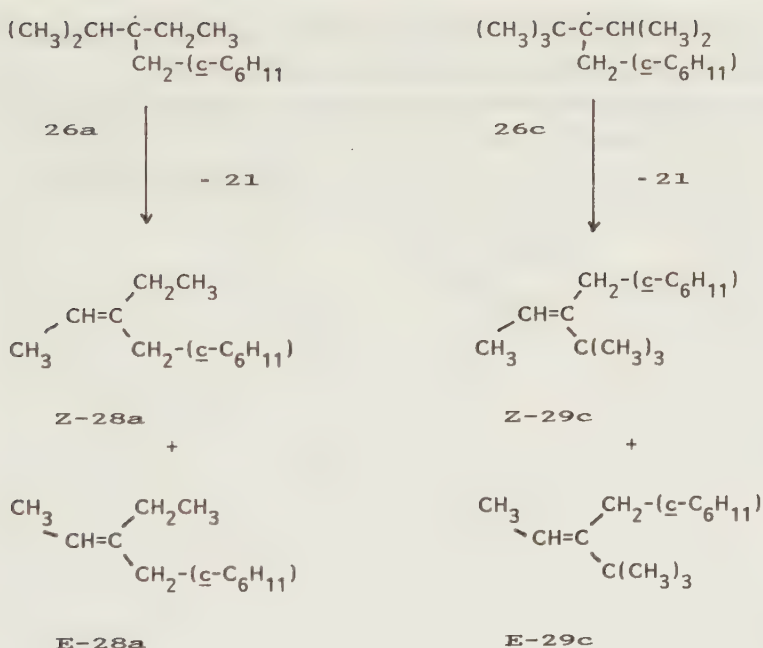


Abb. 4.3.3

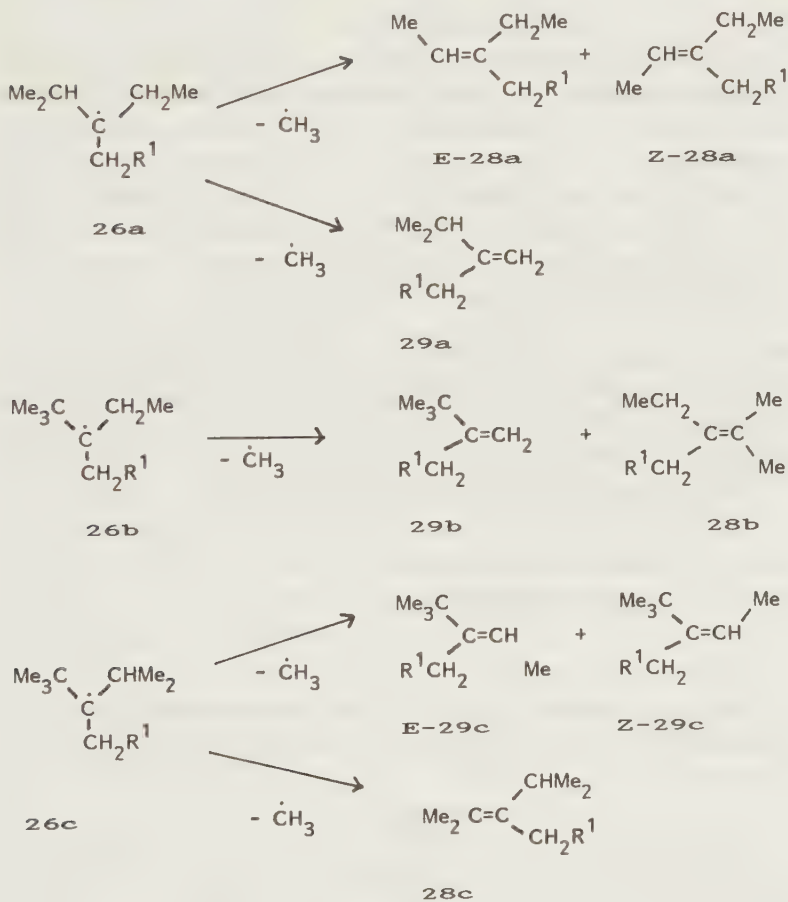
Die Produkte E-28a und Z-28a der β -Spaltung des Alkylradikals 26a werden im Verhältnis 1:1 gebildet. Im Falle der β -Spaltung des Alkylradikals 26c wird ein E/Z-Verhältnis der Produkte E-29c / Z-29c von 6.1:1 gemessen (bei 400°C). Da bei der β -Spaltung der Alkylradikale 26a und 26c die polaren Effekte der Substituenten am Radikalzentrum eine geringe Rolle spielen (alle Substituenten am Radikalzentrum weisen annähernd gleiche polare Effekte auf), wird die E/Z-Selektivität vorwiegend durch die sterischen Effekte der Substituenten bestimmt. Wie die β -Spaltung des Alkylradikals 26a zeigt, ist keine E/Z-Selektivität zu beobachten. Die im Übergangszustand zu E-28a bzw. Z-28a auftretenden vicinalen Substituentenwechselwirkungen dürften in etwa gleich groß sein. Die β -Spaltung

des Alkylradikals **26c** zeigt hingegen E/Z-Selektivität, wobei bevorzugt das E-Produkt gebildet wird. Die im Übergangszustand zu **Z-29c** auftretende, größere Wechselwirkung zwischen den vicinalen Substituenten Methyl und t-Butyl verlangsamt die β -Spaltung zum Z-Produkt.

Eine eingehendere Diskussion der sterischen Substituenteneinflüsse auf die β -Spaltung von Alkylradikalen erfolgt in Abschn. 4.4.

4.4 Einfluß sterischer Effekte auf die β -Spaltung von Alkylradikalen.

Zur Untersuchung des Einflusses sterischer Substituenteneffekte auf die β -Spaltung von Alkylradikalen wurden die in Abb. 4.4.1 dargestellten Systeme umgesetzt:



$\text{R}^1: \text{C}_6\text{H}_{11}$

Abb. 4.4.1 β -Spaltung der Alkylradikale 26a-c.

Die β -Spaltung der Alkylradikale **26a-c** steigt, wie bei den bisher schon beschriebenen Systemen, mit zunehmender Temperatur an (vergl. Tab. 4.4.1).

Tab. 4.4.1 Ausbeuten der β -Spaltung von Alkylradikal **26^{a)}**

Edukt- radikal:	Ausbeute (28 + 29)	[mol-%]
	bei 350°C:	bei 450°C:
26a	2.3	6.72
26b	2.36	7.06
26c	0.87	4.48

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.11 - 3.13

Bei der Umsetzung von Alkylradikal **26a** entsteht, neben den in der Abb. 4.4.1 aufgeführten Spaltungsprodukten, ferner das Produkt **27a** der H-Übertragungsreaktion (vergl. Abb. 3.11). In der Tab. 4.4.2 sind die Verhältnisse von β -Spaltung/H-Transfer (**28a** + **29a** / **27a**) für die Umsetzung des Alkylradikals **26a** angegeben.

Tab. 4.4.2 Verhältnis von β -Spaltung/H-Transfer^{a)}
Edukt-radikal **26a**

T [°C]	:	350	375	400	425	450
β -Spaltung/ ^{b)} H-Transfer	:	0.51	0.78	1.19	1.71	2.47

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.11

b) (**28a** + **29a** / **27a**)

Das in der Abb. 3.11.3 dargestellte Arrheniusdiagramm ergibt sich nach Auftragung von $\ln (\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung} \cdot [\text{Alkan}])$ gegen $1/T$. Aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt der errechneten Ausgleichsgeraden ergeben sich die relativen Arrheniusparameter der β -Spaltung von Alkylradikal **26a** zu:

$$\Delta E_{\beta\text{-H}} = 49.0 \pm 0.5 \text{ kJ/mol.} \quad A_{\beta}/A_{\text{H}} : (3.6 \pm 0.4) \times 10^4$$

Ein Vergleich der erhaltenen Werte mit den Daten der Tab. 4.2.4 (Abschn. 4.2) zeigt einen deutlichen Anstieg der Aktivierungsenergie der β -Spaltung des Alkylradikals **26a**, sowie ein deutlich größeres Verhältnis der A-Faktoren. Die Abspaltung des "leicht" nucleophilen Methylradikals aus dem Radikal **26a** wird nicht, wie etwa bei den β -Spaltungen der Radikale **19a-d**, durch polare Substituenten am Radikalzentrum unterstützt, sondern durch die sterischen Effekte der Alkylsubstituenten behindert. Die Produktausbeuten der β -Spaltung von Alkylradikal **26a** (vergl. Tab. 3.11.1) zeigen eine leicht bevorzugte Bildung des Produkts **29a**, das durch die Abspaltung eines Methylradikals vom niedriger substituierten Kohlenstoffatom des Ethylsubstituenten entsteht. Die Produkte **E-28a** und **Z-28a** entstehen im Verhältnis 1:1 (vergl. Abschn. 4.3). Sie werden durch Abspaltung eines Methylradikals vom höher substituierten Kohlenstoffatom des Isopropylsubstituenten gebildet. Die Tab. 4.4.3 gibt die relativen Arrheniusparameter der β -Spaltung des Alkylradikals **26a** zu den Produkten **29a** und **28a** (Z+E) wieder. Die Abb. 4.4.2 zeigt die entsprechenden Arrheniusauftragungen.

Tab. 4.4.3 Relative Arrheniusparameter der β -Spaltung von Alkylradikal **26a** bezogen auf H-Transfer von Cyclohexan^{a)}

Eduktradikal:	Produkt:	$\Delta E_{\beta\text{-H}} [\text{kJ/mol}]$:	A_{β}/A_{H} :
26a	29a	48.7 ± 0.5	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^4$
26a	28a (Z+E)	48.8 ± 0.9	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^4$

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.11

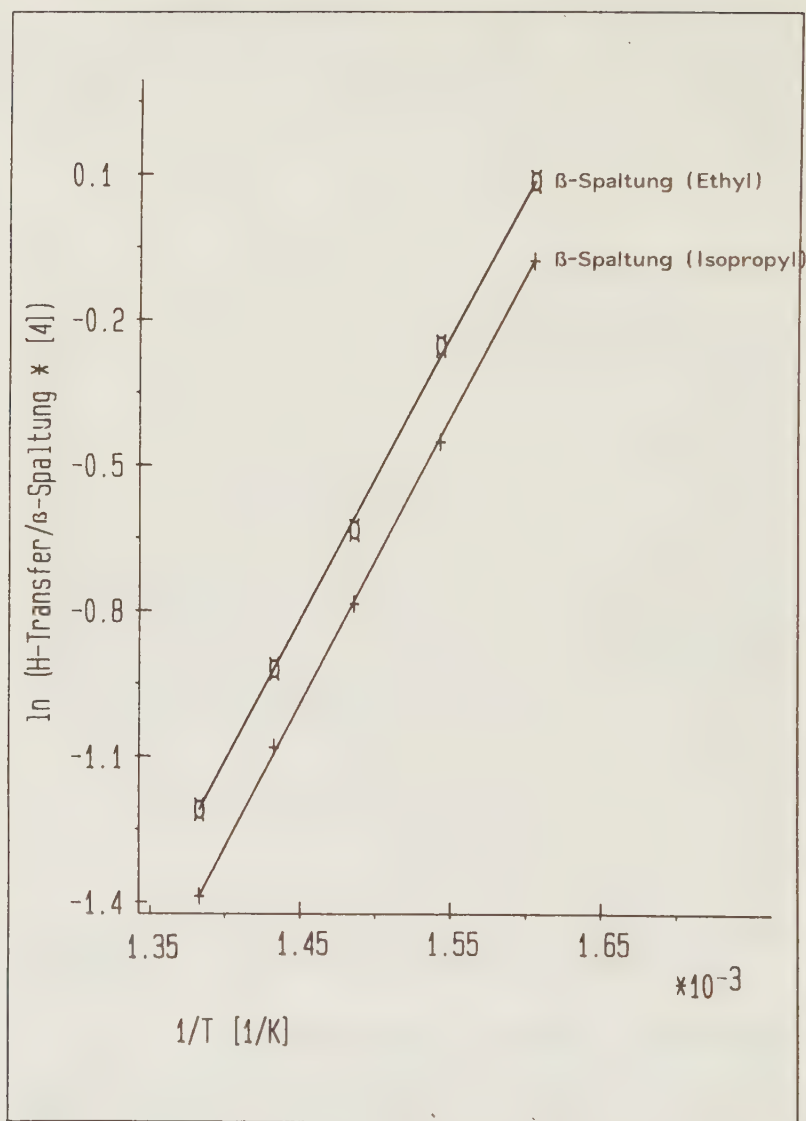


Abb. 4.4.2 Arrheniusdiagramm der β -Spaltung von 26a.

$\ln (\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung}(\text{Ethyl}) * [\text{Alkan}])$ gegen $1/T$.

$\ln (\text{H-Transfer}/\beta\text{-Spaltung}(\text{i-Propyl}) * [\text{Alkan}])$ gegen $1/T$.

Festzuhalten bleibt, daß die β -Spaltung des Alkylradikals **26a** zum Alken **29a** geringfügig schneller erfolgt als die Reaktion zu den Produkten **E-28a** und **Z-28a** (Verhältnis **29a/28a** = 1.2:1; normiert auf die Abspaltung einer Methylgruppe); d.h., die β -Spaltung erfolgt bevorzugt am niedriger substituierten Kohlenstoffatom der Ethylgruppe.

Deutlicher ist diese Tendenz zur bevorzugten β -Spaltung am niedriger substituierten Kohlenstoffatom der Alkylgruppe bei den Untersuchungen der Fragmentierung der Radikale **26b** und **26c** festzustellen. Die Umsetzung des Alkylradikals **26b** führt zu den Alkenen **29b** + **28b**. Das Produktverhältnis **29b/28b** beträgt 2.3:1 (normiert auf die Abspaltung einer Methylgruppe). Die β -Spaltung erfolgt bevorzugt unter Abspaltung eines Methylradikals vom Kohlenstoffatom der Ethylgruppe. Die β -Spaltung des Alkylradikals **26c** führt unter Abspaltung eines Methylradikals von der Isopropylgruppe zu den Produkten **29c** (Z+E) und unter Abspaltung eines Methylradikals von der t-Butylgruppe zum Produkt **28c**. Das Produktverhältnis **29c/28c** beträgt 1.4:1 (normiert auf die Abspaltung einer Methylgruppe).

Die β -Spaltung des Radikals **26c** erfolgt bevorzugt unter Abspaltung eines Methylradikals vom niedriger substituierten Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe. Die bei den Untersuchungen der β -Spaltung der Alkylradikale **26a-c** beobachtete, bevorzugte Abspaltung eines Methylradikals vom niedriger substituierten Kohlenstoffatom der jeweiligen Alkylgruppe kann auf den sterischen Effekt der benachbarten Substituenten zurückgeführt werden. Die Abspaltung eines Methylradikals aus den Radikalen **26a-c** wird durch die übrigen Methylgruppen am selben Kohlenstoffatom erschwert; d.h., die stärkere C-C-Bindung wird bevorzugt gespalten.

Die geschilderten Ergebnisse sind in der Tab. 4.4.3.1 zusammengefaßt.

Tab. 4.4.3.1 Produktverhältnisse und Selektivität der β -Spaltung der Alkylradikale 26 bei 400°C. ^{a)}

Radikal	28[mol%]	29[mol%]	29/28 ^{b)}	S ^{c)}
26a	2.79 ^{d)}	1.69	1.2	0.08
26b	2.19	1.66	2.3	0.36
26c	1.53	1.43 ^{d)}	1.4	0.15

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.11 - 3.13

b) normiert auf eine Methylgruppe

c) Selektivität $S = \log 29/28$

d) Summe von E- und Z-Produkten.

Dieses überraschende Ergebnis wird im Vergleich mit den bei Untersuchungen der radikalischen Addition an Alkene gefundenen Ergebnissen verständlich.

So fanden Giese et al. bei Untersuchungen zum sterischen Effekt bei der Addition von Alkylradikalen an Alkene, daß die Reaktivität und die Regioselektivität der Addition stark vom sterischen Effekt der Substituenten am Alken abhängen. Die Autoren untersuchten die Addition von Cyclohexylradikalen an substituierten Acrylsäuremethylester.

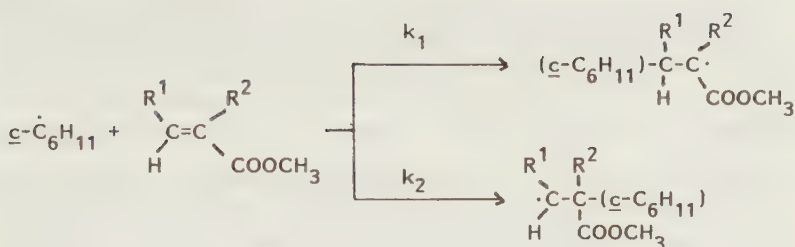


Abb. 4.4.3

In der Tab. 4.4.4 sind die von Giese gefundenen Ergebnisse teilweise wiedergegeben.

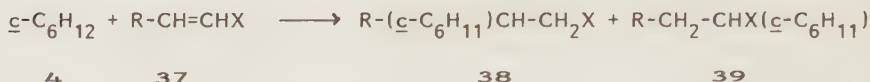
Tab. 4.4.4 Relative Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der Addition von Cyclohexylradikalen an Acrylsäureester^{b)}

R^1 :	R^2 :	$10^3 k_1$:	$10^3 k_2$:	k_1/k_2 :	$k_1/k_2 \cdot c)$
H	H	1000	2.0	500	18.6
CH_3	H	11	1.0	11	3.1
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	1.5	0.5	3	1.7
H	CH_3	710	---a)		
H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	430	---a)		
H	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	250	---a)		

a) $k_2 < 10^{-3}$; b) in CH_2Cl_2 bei 293 K; c) bei 350°C.

Die Daten von Giese zeigen, daß der sterische Effekt eines Substituenten am angegriffenen C-Atom (α -Effekt) wesentlich größer ist als der sterische Effekt desselben Substituenten am nicht angegriffenen C-Atom (β -Effekt); d.h. die Addition erfolgt bevorzugt an dem C-Atom, dessen Substituenten die geringste sterische Wechselwirkung

mit dem angreifenden Radikal hervorgerufen. Übereinstimmende Ergebnisse sind auch bei eigenen Untersuchungen zur Regioselektivität der Addition von Cyclohexan an 1,2-disubstituierte Alkene^{68,69)} gefunden worden.



X: COOCH₃ R: siehe Tab. 4.4.5

In der Tab. 4.4.5 sind die gemessenen Regioselektivitäten der "An-Reaktion"²⁸⁾ zusammengestellt.

Tab. 4.4.5 Regioselektivität der Addition von Cyclohexan (4) an (E)-3-Alkylacrylsäuremethylester (37)^{a)}

Alken:	R:	[38] / [39]
32a	H	18.2
32b	CH ₃	3.2
32c	C ₂ H ₅	1.8
32d	n-C ₃ H ₇	1.6
32e	i-C ₃ H ₇	0.3

a) Reaktionsbedingungen: T = 400°C; [4] = 5 mol/l; Reaktionszeit ca. 1 min.

Die Daten der Tab. 4.4.5 stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Giese (vergl. Tab. 4.4.4). Mit zunehmender Raumerfüllung des Substituenten R nehmen Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität der Addition ab.

Die gleichen Ergebnisse sind auch von *Tedder et al.*⁴⁴⁾ gefunden, und in der folgenden "Regel für die radikalische Addition" zusammengefaßt worden:¹⁸⁾ "Die Regioselektivität der radikalischen Addition an poly-substituierte Alkene wird prinzipiell durch das Ausmaß der Zunahme der sterischen Spannung bei der Knüpfung der neuen Bindung kontrolliert."

Die Dominanz des sterischen α -Effekts wird auch als experimentelle Bestätigung für Berechnungen angesehen, die einen unsymmetrischen Übergangszustand für die Addition von Alkylradikalen an Alkene ergeben.⁷⁰⁾ So führten die Berechnungen von *Houk et al.*⁵⁹⁾ zu den in Abb. 4.4.4 dargestellten Übergangszuständen für die Addition von Methylradikalen an C_1 bzw. C_2 von Propen und 2-Methylpropen (Isobuten).

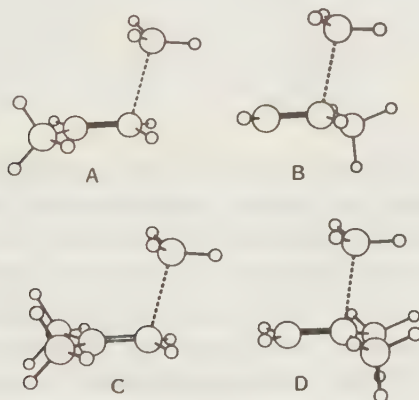
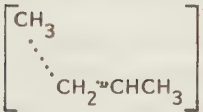
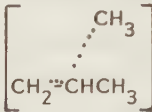
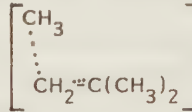
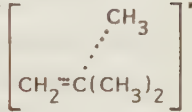


Abb. 4.4.4 Übergangszustände der Addition von $\dot{CH}_3$ an C_1 und C_2 von Propen und 2-Methylpropen.⁵⁹⁾

Die Abb. 4.4.4 macht den von *Giese* gemessenen großen Unterschied der sterischen α - und β -Effekte anschaulich. Aufgrund der großen Entfernung zwischen dem angreifenden Radikal und dem Substituenten am β -C-Atom ist der sterische β -Effekt von geringer Bedeutung. In der Tab. 4.4.6 sind die von *Houk et al.*⁵⁹⁾ berechneten Energien der Übergangszustände angegeben.

Tab. 4.4.6 Energien der Übergangszustände der Addition von $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ an C_1 und C_2 von Propen und 2-Methylpropen.⁵⁹⁾

				
$E_{\text{rel}}^{\text{a)}} \text{ [kJ/mol]}$	30.5	38.5	32.2	48.1
$k_{\text{rel}}^{350^\circ\text{C}} :$	1	0.2	0.72	0.03

a) [kJ/mol]

Aus den von Houk et al. berechneten relativen Energien der Übergangszustände lassen sich die o.a. relativen Geschwindigkeiten der Addition bei 350°C ermitteln. Sie verdeutlichen den bevorzugten Angriff des Methylradikals am niedriger substituierten C-Atom des Alkens.

Weitere Untersuchungen von Fischer und Münger⁷¹⁾ bestätigen die bisher aufgeführten Ergebnisse. Die Autoren untersuchten die Reaktion von t-Butylradikalen mit unterschiedlichen Alkenen. Ein Teil ihrer Ergebnisse ist in Tab. 4.4.7 zusammengestellt.

Tab. 4.4.7 Arrheniusparameter und relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von t-Butylradikalen mit verschiedenen Alkenen.⁷¹⁾

Alken:	$\log A^a):$	$E_a^b):$	$k_{rel}^c):$
a) $CH_2=CH_2$	7.9 $\pm$ 0.2	27.6 $\pm$ 0.8	1000
b) $CH_2=CHCH_3$	7.4 $\pm$ 0.2	25.3 $\pm$ 1.0	513
c) $CH_2=C(CH_3)_2$	7.5 $\pm$ 0.2	26.2 $\pm$ 0.7	510
d) $CH_3CH=C(CH_3)_2$	7.1 $\pm$ 1.1	29.4 $\pm$ 6.1	110
e) $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	5.2 $\pm$ 0.2	20.8 $\pm$ 0.7	7.5

a) $[M^{-1}s^{-1}]$; b) $[kJ/mol]$; c) bei 350°C.

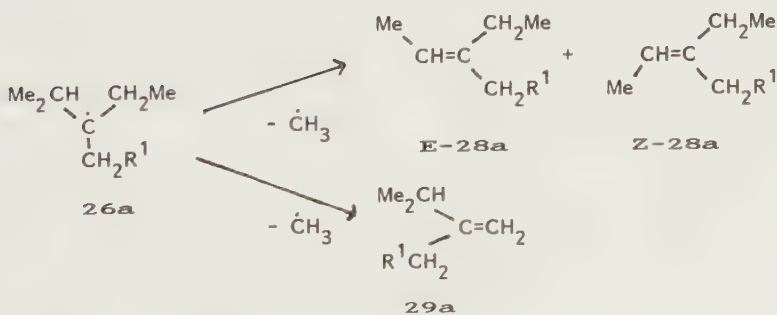
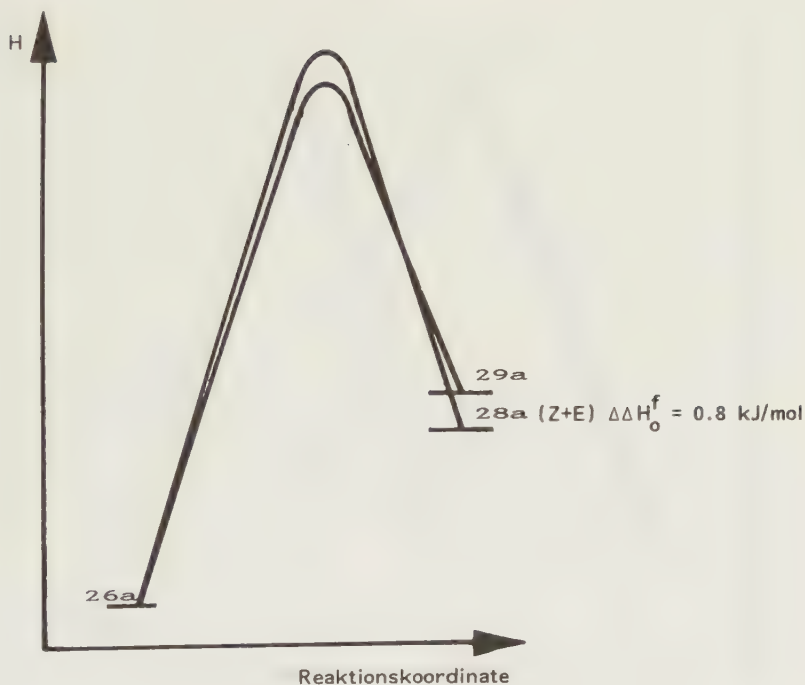
Die von *Fischer* und *Münger* gewonnenen Ergebnisse stimmen in der Tendenz mit den bisher zitierten Ergebnissen zur radikalischen Addition an Alkene überein (vergl. Tab. 4.4.4 und 4.4.5). Die von *Giese* et al. gemessenen höheren Selektivitäten sind auf die eingesetzte Alkenkomponente (Acrylester) und die damit auftretenden polaren Effekte bei der Addition zurückzuführen. Die Ergebnisse von *Fischer* und *Münger* belegen ebenfalls eindeutig den begünstigten Angriff des Alkylradikals am niedriger substituierten C-Atom des Alkens.

Da die β -Spaltung, als Rückreaktion der radikalischen Addition, über den gleichen unsymmetrischen Übergangszustand verläuft, müssen die im Übergangszustand wirksamen sterischen Effekte die Reaktivität und Selektivität der β -Spaltung und der radikalischen Addition gleichermaßen beeinflussen; d.h., die gleichen sterischen Wechselwirkungen, die im Übergangszustand die Annäherung eines Radikals an das Alken behindern erschweren in gleicher Weise die Abspaltung dieses Radikals. Die bei der β -Spaltung der Alkylradikale 26a-c erhaltenen Ergebnisse bestätigen diese Aussage. Die β -Spaltung führt in den untersuchten Systemen bevorzugt zu den niedriger substitu-

ierten Alkenen 29a-c ; d.h., die β -Spaltung erfolgt bevorzugt am niedriger substituierten Kohlenstoffatom:



Die Abb. 4.4.5 - 4.4.7 zeigen noch einmal die β -Spaltung der untersuchten Alkylradikale 26a-c und die dazugehörigen Energiediagramme des Reaktionsverlaufs. Die in den Energiediagrammen angegebenen Differenzen der Grundzustandsenergien der Produkte wurden durch Berechnungen⁷²⁾ der jeweiligen Grundzustandsenergien der beteiligten Alkene ermittelt. (MM2-Kraftfeld)⁷³⁾



$\text{R}^1: \text{c-C}_6\text{H}_{11}$

Abb. 4.4.5 β -Spaltung des Alkylradikals 26a.

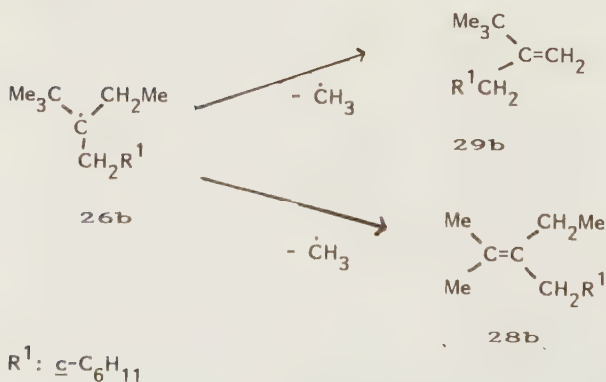
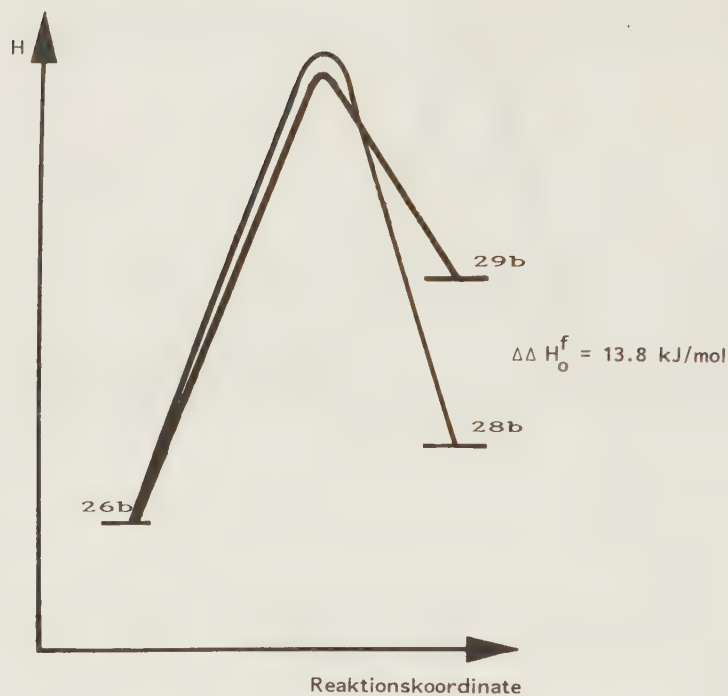
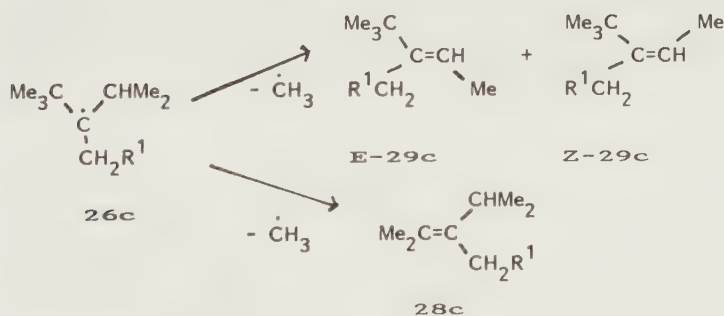
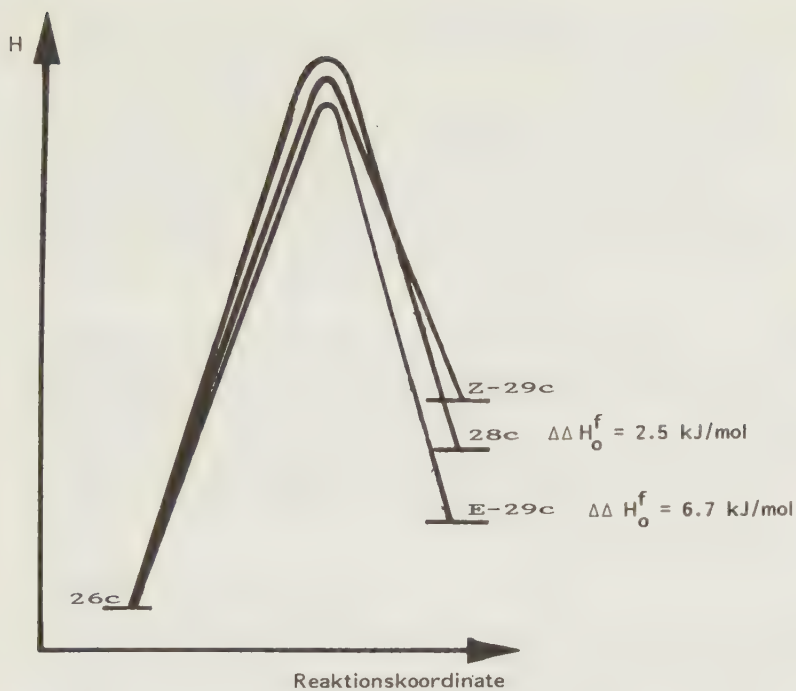


Abb. 4.4.6 β -Spaltung des Alkylradikals **26b**.



$\text{R}^1: \text{c-C}_6\text{H}_{11}$

Abb. 4.4.7 β -Spaltung des Alkylradikals 26c.

Wie schon gesagt, verläuft die β -Spaltung der Alkylradikale bevorzugt zu den Produkten **29a-c**. Die Energiediagramme in den Abb. 4.4.5 - 4.4.7 machen deutlich, daß vorwiegend die thermodynamisch instabileren Alkene (Ausnahme **E-29c**) gebildet werden; d.h., die β -Spaltung verläuft kinetisch kontrolliert zu den niedriger substituierten Alkenen. Die im Übergangszustand der Reaktion auftretenden sterischen Effekte führen, im Falle der Fragmentierung zu den Produkten **28a-c**, zu einer Anhebung der Energie, mit dem Effekt der bevorzugten Bildung der thermodynamisch instabileren Alkene.

Die bei der β -Spaltung der Alkylradikale **26a-c** gemessenen Selektivitäten stimmen in der Tendenz mit den bei der radikalischen Addition an Alkene ermittelten Selektivitäten überein, d.h., die β -Spaltung führt vorzugsweise zu den Alkenen, die auch in einer radikalischen Additionsreaktion bevorzugt reagieren. So ergibt die β -Spaltung des Alkylradikals **26a** die Produkte **29a** und **28a** im Verhältnis 1.2:1 (vergl. Tab. 4.4.3.1).

Nach den Daten von *Fischer* und *Münger* ergibt sich für die Addition des t-Butylradikals an die "sterisch" vergleichbaren Alkene 2-Methylpropen und 2-Methyl-2-buten (vergl. Tab. 4.4.7 c + d) ein Verhältnis der relativen Geschwindigkeitskonstanten von 4,6:1. Die Addition erfolgt also bevorzugt am unsubstituierten C-Atom des 2-Methylpropens. Ebenso wird bei der β -Spaltung des Alkylradikals **26a** das Alken **29a** mit endständiger Doppelbindung bevorzugt gebildet.

Die β -Spaltung des Alkylradikals **26b** führt zu den Alkenen **29b** + **28b** im Verhältnis 2.3:1 (vergl. Tab. 4.4.3.1).

Die Daten der Tab. 4.4.7 ergeben für die Addition des t-Butylradikals an 2-Methylpropen bzw. 2,3-Dimethyl-2-buten ein Verhältnis der relativen Geschwindigkeiten von 68:1 (vergl. Tab. 4.4.7 c + e). Die starke Begünstigung des niedriger substituierten Alkens (bei Addition und β -Spaltung) kann durch die große Differenz der sterischen Wechselwirkung von unsubstituiertem und zweifach-methylsubstituiertem C-Atom erklärt werden.

Auch die β -Spaltung des Alkylradikals **26c** führt bevorzugt zum niedriger substituierten Produkt **29c** (**E+Z**). Bei 450°C entstehen die

Alkene 29c (E+Z) und 28c im Verhältnis 1.4:1 (vergl. Tab. 4.3.3.1). Nach den Untersuchungen von *Fischer* und *Münger* ergibt sich für die radikalische Addition an die Alkene 2-Methyl-2-buten und 2,3-Dimethyl-2-buten ein Verhältnis von ca. 15:1.

Der Vergleich der Ergebnisse der β -Spaltung und der radikalischen Addition zeigt, daß die gemessenen relativen Reaktivitäten in der Tendenz übereinstimmen. Die auftretenden quantitativen Unterschiede lassen sich auf die wesentlich höhere Selektivität des t-Butylradikals, verglichen mit dem Methylradikal, zurückführen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die auftretenden sterischen Effekte die β -Spaltung in der gleichen Weise beeinflussen wie die radikalische Addition.

Die Abspaltung eines Methylradikals aus den Radikalen 26a-c wird durch den sterischen Effekt der übrigen Substituenten am selben C-Atom erschwert, mit dem Ergebnis der bevorzugten Spaltung am niedriger substituierten C-Atom; d.h., die stärkere C-C-Bindung wird bevorzugt gebrochen.

Die bei den Untersuchungen zum sterischen Effekt⁷⁴⁾ in der β -Spaltung gewonnenen Erkenntnisse erklären möglicherweise die von verschiedenen Autoren^{75,76)} festgestellte Unregelmäßigkeit in der Tendenz der Abspaltung primärer Alkylradikale aus t-Alkoxyradikalen.⁷⁷⁾ In der Tab. 4.4.8 sind einige der in der Literatur dokumentierten Ergebnisse der β -Spaltung von t-Alkoxyradikalen⁷⁸⁾ zusammengestellt.⁷⁹⁾

Tab. 4.4.8 Relative Geschwindigkeiten der Fragmentierung von t-Alkoxyradikalen.

$$R^1-CR_2\dot{O} \longrightarrow \dot{R}^1 + R_2C=O$$

R^1 :	bei 15°C ⁸⁰⁾ :	bei 25°C ⁸¹⁾	bei 25°C ⁸²⁾
$\dot{C}H_3$	0.01	0.003	< 0.005
$\dot{C}_2H_5$	1.0	1.0	1.0
$n-\dot{C}_3H_7$	0.34	0.65	0.63 - 0.74
$n-\dot{C}_4H_9$	0.28	0.43	0.59 - 0.72
$(CH_3)_3C\dot{C}H_2$	--	--	0.42 - 0.45

Die in der Tab. 4.4.8 zusammengestellten Daten belegen die in verschiedenen Untersuchungen festgestellte bevorzugte Abspaltung des Ethylradikals.⁸³⁾ Dieses Ergebnis kann nach unseren Untersuchungen durch die auftretenden sterischen Wechselwirkungen der Substituenten im Radikal erklärt werden. Da die abgespaltenen primären Alkylradikale, Ethyl-, n-Propyl- und n-Butylradikal, nur geringe Stabilitätsunterschiede aufweisen, dominiert die sterische Wechselwirkung mit den übrigen Substituenten in t-Alkoxyradikal. Dies führt zur bevorzugten Abspaltung der sterisch weniger gehinderten Radikale und steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen zum sterischen Effekt bei der β -Spaltung von Alkylradikalen. Auch die gemessenen Werte für die Abspaltung des Neopentylradikals belegen, daß für die Reaktivität der Fragmentierung nicht allein die Stabilität des abgespaltenen Radikals bestimmend sein kann.

4.5 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die bei der Untersuchung der β -Spaltung von Alkylradikalen erhaltenen Ergebnisse (vergl. Abschn. 4.1 - 4.4) belegen, daß die Reaktivität und die Selektivität der Reaktion durch vier Hauptfaktoren beeinflußt wird. Es sind dies:

- 1) die Stabilität des Produktradikals.
- 2) die Stabilität des Eduktradikals.
- 3) die auftretenden polaren Effekte.
- 4) die auftretenden sterischen Effekte.

In Anlehnung an die von Tedder¹⁸⁾ formulierten "Regeln für die radikalische Addition", lassen sich auf Grundlage der erhaltenen Ergebnisse "Regeln für die β -Spaltung von Alkylradikalen" aufstellen.

Regel 1: Die β -Spaltung von Alkylradikalen erfolgt im allgemeinen umso leichter, je stabiler das Produktradikal ist.

Tab. 4.5.1 Relative Geschwindigkeit der β -Spaltung von 3

$$\begin{array}{ccc}
 \text{R}^1\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{X}}{\overset{\cdot}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-(}\underline{\text{C}}\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{)} & \longrightarrow & \text{CH}_2\text{=}\underset{\text{X}}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-(}\underline{\text{C}}\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{)} \\
 \text{3} & & \text{7}
 \end{array}$$

R ¹	:	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₂ COOCH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -C ₆ H ₅
k _{β,rel}	:	1	7.3	21	94	441

bei 350°C; X = COOCH₃

Regel 2: Die β -Spaltung verläuft umso langsamer, je stabiler das Eduktradikal ist.

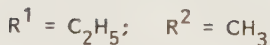
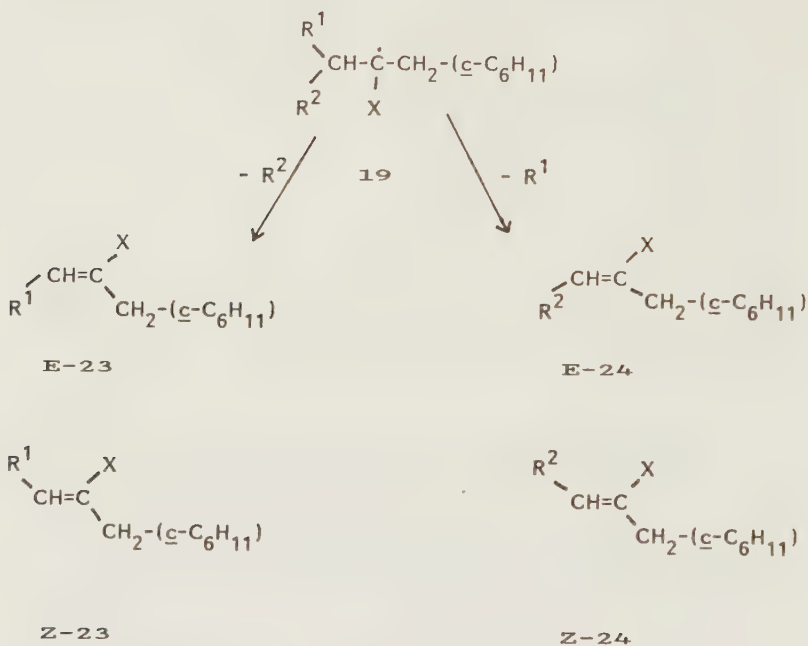


Abb. 4.5.1 β -Spaltung von Alkylradikal 19.

Tab. 4.5.2 Ausbeuten der β -Spaltung von **19** a)

X:	Ausbeute (23+24) bei 350°C:	[mol-%] bei 450°C:
COOCH ₃	14.7	32.7
C ₆ H ₅	6.0	12.8

a) Reaktionsbedingungen: vergl. Abschn. 3.7 und 3.8

Das stabilere Radikal **19** (X = Phenyl) wird langsamer gespalten als das Radikal **19** (X = COOCH₃).

Regel 3: Polare Effekte beeinflussen die β -Spaltung von Alkylradikalen in der gleichen Weise wie die radikalische Addition.

Tab. 4.5.3 Selektivität der β -Spaltung von **19** (vergl. Abb. 4.5.1)

	X = COOCH ₃	X = C ₆ H ₅
24/23 :	17.8	7.3
E-24/Z-24 :	3.0	2.5

bei 350°C.

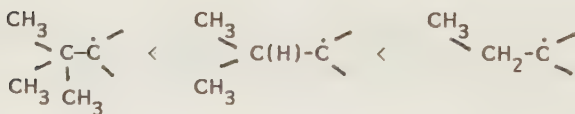
Das nucleophilere Ethylradikal wird schneller abgespalten als das Methylradikal. Die Abspaltung des nucleophileren Radikals (Ethyl) wird durch den elektronenziehenden Substituenten X = COOCH₃ begünstigt, wie der Vergleich mit X = Phenyl zeigt. Auch die E/Z-Selektivität wird durch

den Substituenten X beeinflusst.

Bemerkenswert ist die Umkehr des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips: Das reaktivere Radikal **19** ($X = \text{COOCH}_3$) reagiert selektiver sowohl hinsichtlich der Abspaltung Ethyl/Methyl als auch bezüglich der E/Z-Stereoselektivität.

Regel 4: Sterische Effekte beeinflussen die β -Spaltung von Alkylradikalen in der gleichen Weise wie die radikalische Addition.

Die Abspaltung eines Methylradikals aus den Alkylradikalen **26a-c** (vergl. Abb. 4.4.1) wird durch den sterischen Effekt der übrigen Methylgruppen am selben C-Atom erschwert, mit dem überraschenden Ergebnis der bevorzugten Spaltung am niedriger substituierten C-Atom:



5. Experimenteller Teil

5.0 Allgemeines

Die bei der Durchführung der Versuche eingesetzte HP-HT-Apparatur sowie die Arbeitsweise wird in Abschn. 5.1 beschrieben. Alle eingesetzten Alkene wurden vor ihrer Verwendung durch gaschromatographische Untersuchung auf ihre Reinheit geprüft ($>98\%$).

5.0.1 Geräte zur analytischen Untersuchung

Gaschromatographie:	Carlo Erba Fractovap 4160
GC-Integratoren:	Hewlett Packard 3390 A Spectra Physics 4270 (Peak-Weite: für Kapillar-GC angegebener Wert) (Rauschunterdrückung: automatische Skalierung).
Massenspektroskopie:	System MAT 212 Finnegan MAT (70 eV) mit kombinierter Ionenquelle EI/CI, mit GC Varian 3700 mit offener Kopplung mit 25 m OV 1-Kapillare oder 25 m Carbowax-Kapillare.
NMR-Spektroskopie:	Bruker WP 80 (80 MHz), Bruker AM 300 (300 MHz), TMS als innerer Standard.
Brechungsindices:	Zeiss-Abbé-Refraktometer.
Siedepunkte:	Siedepunktapparatur nach Dr. Totolli (Büchi SMP 20); alle Werte sind nicht korrigiert.
Feindestillation:	Fischer Spaltrohrsystem HMS 500.

5.0.2 Regressionsverfahren

Die Regressionsanalysen wurden nach dem Verfahren von *Ebert* und *Ederer*⁸⁴⁾ unter Verwendung des Mikrocomputersystems HP 1000 A-700 unter RTE-A durchgeführt.

5.1 HP-HT-Apparatur/Arbeitsweise

Alle Versuche wurden in der in Abb. 5.1.1 dargestellten Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsapparatur⁸⁵⁾ durchgeführt. Als Reaktor kam eine handelsübliche Edelstahlkapillare (Länge ca. 10 bzw. 20 m) mit einem experimentell ermittelten Volumen von 4.3 bzw. 9.1 ml zum Einsatz. Zu Beginn eines Versuches wird zunächst das reine Lösungsmittel durch den Reaktor gepumpt und die Reaktionsparameter Druck, Temperatur und Verweilzeit werden eingestellt. Nach ca. 30 min konstanter Bedingungen wird das Edukt zugeführt. Es wird darauf geachtet, daß die Pumpe möglichst kontinuierlich arbeitet um einen konstanten Massefluß zu gewährleisten. Nach der Reaktion wird die Apparatur unter Spülung mit reinem Lösungsmittel beim Reaktionsdruck auf Raumtemperatur abgekühlt.

Um die in den Versuchen 60 - 74 benötigten langen Reaktionszeiten zu erreichen, wurde die Eduktlösung in dem HP-HT-Reaktor umgepumpt. Die Reaktionszeit läßt sich nach der folgenden Gleichung errechnen.

$$t_R = \frac{t_{\text{gesamt}} * V_R}{V_{\text{Lösung}}}$$

t_R = Reaktionszeit; t_{gesamt} = Zeit, die die Eduktlösung im Gesamtsystem umgepumpt wurde; V_R = Volumen der Lösung in der Reaktionszone.

Zur Ermittlung der Reaktionszeit ist es notwendig, die Dichte des Systems unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen zu kennen. Für einige Substanzen wie Wasser⁸⁶⁾, Methanol⁸⁷⁾ und Cyclohexan⁸⁸⁾ sind die p-v-T-Daten bekannt. Für andere unpolare Substanzen können sie nach dem "Theorem der übereinstimmenden Zustände"⁸⁹⁾ hinreichend genau berechnet werden.

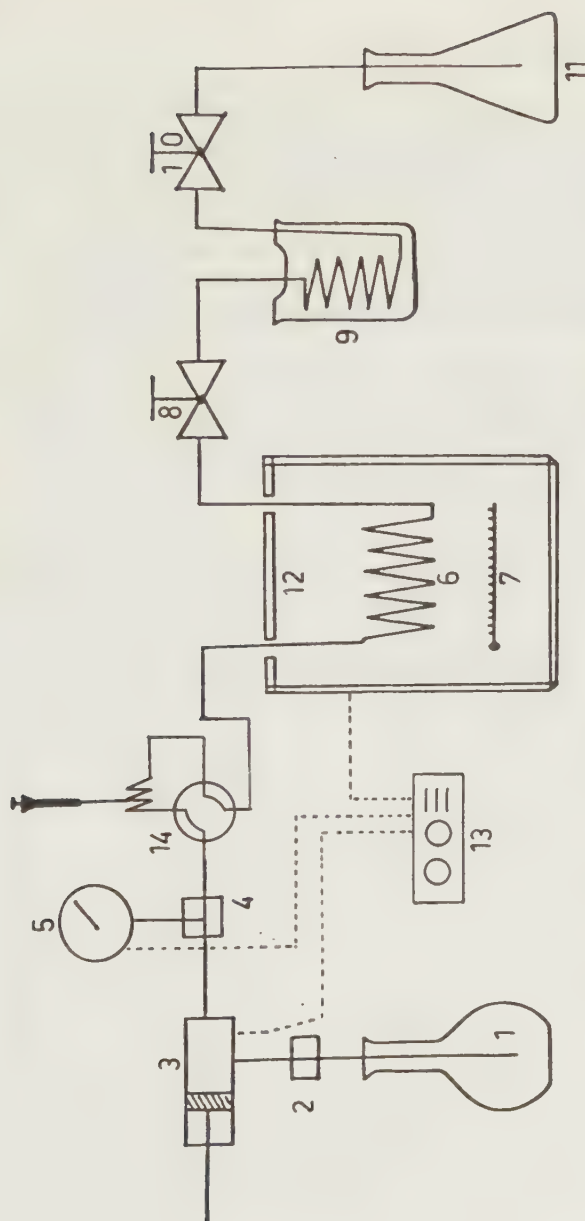


Abb. 5.1.1 Schematischer Aufbau des Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktors (halbautomatisch).
Vorratsgefäß für die Eduktlösung (1), Fritte (2) Hochdruckpumpe bis 600 bar (3), T-Stück (4), Schalt-
manometer (5), Reaktor (Edelstahlkapillare) (6), Thermometer (7), Ventil (8), Wärmetauscher (9), Ventil
(10), Auffanggefäß (11), GC-Ofen (12), Drucksteuerggerät (13), Dosierschleife (für geringe Eduktmengen) (14).

5.2 Gaschromatographie

Die Auswertung der Versuche 1 - 59 erfolgte nach Analyse auf einem Gaschromatographen Carlo Erba Fractovap 4160 (Detektor: FID) nach "on-column-injection"⁹⁰⁾ der Reaktionslösung durch einen Autosampler Carlo Erba AS 550 auf einer chemisch gebundenen Kapillarsäule (J + W. Scientific DBI-60W (Carbowax), 0.25 µm Filmdicke, Innendurchmesser 0.32 mm, Trägergas H₂) und Auswertung durch Integration mit einem elektronischen Integrator (Spectra Physics 4270).

Die Auswertung der Versuche 60 - 74 erfolgte nach "on-column-injection" der verd. Reaktionslösung auf einer chemisch gebundenen Kapillarsäule (J + W. Scientific DB-1 (OV 101), 30 m, Filmdicke µm, Innendurchmesser 0.32 mm, Trägergas H₂) und Auswertung durch Integration mit Integrator Hewlett Packard 3390 A.

Die Identifikation⁹¹⁾ der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionsdaten mit einer GC-MS-Probe und Vergleich der erhaltenen Massenspektren^{92,93)} sowie zum Teil durch unabhängige Synthese. Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte nach der Methode mit innerem Standard⁹⁴⁾. Die zur Berechnung der Ausbeuten benötigten Faktoren für die einzelnen Produkte sind in Tab. 5.2.1 angegeben.

Tab. 5.2.1 Reaktionsprodukte/GC-Faktoren

Verbindung	ID	RMR ^{a)}	f _i ^{b)}
2-(Cyclohexylmethyl)buttersäuremethylester	6a	1040	1.33
2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester	7	951	1.34
2-(Cyclohexylmethyl)-3-Cyclohexylpropionsäuremethylester	8	1554	1.20
2-(Cyclohexylmethyl)hexansäuremethylester	6b	1240	1.28
2-(Cyclohexylmethyl)-4-methylvaleriansäuremethylester	6c	1240	1.28
2-(Cyclohexylmethyl)-4-phenylbuttersäuremethylester	6d	1691	1.13
2-(Cyclohexylmethyl)glutarsäuredimethylester	6e	1095	1.64
3-Cyclohexyl-2-(Cyclopentylmethyl)propionsäuremethylester	15	1453	1.21
2-(Cyclopentylmethyl)acrylsäuremethylester	16	851	1.38
3-Cyclopentyl-2-(Cyclopentylmethyl)propionsäuremethylester	17	1352	1.23
(Z)-2-(Cyclohexylmethyl)-2-pentensäuremethylester	Z-23a	1151	1.28
(E)-2-(Cyclohexylmethyl)-2-pentensäuremethylester	E-23a	1151	1.28
(Z)-2-(Cyclohexylmethyl)crotonsäuremethylester	Z-24a	1051	1.31
(E)-2-(Cyclohexylmethyl)crotonsäuremethylester	E-24a	1051	1.31
2-(Cyclohexylmethyl)-3-methylvaleriansäuremethylester	20a	1240	1.28
(Z)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-penten	Z-23b	1813	0.88
(E)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-penten	E-23b	1813	0.88
(Z)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-buten	Z-24b	1711	0.88
(E)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-buten	E-24b	1711	0.88
3-(Cyclohexylmethyl)-2-methyl-2-penten	28b	1343	0.94

Tab. 5.2.1 Fortsetzung

3-(Cyclopentylmethyl)-2-methyl-2-penten	32b	1241	0.94
1-Cyclohexyl-3-methyl-2-phenylpentan	20b	1899	0.90
(Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-penten	Z-23c	1796	1.01
(E)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-penten	E-23c	1796	1.01
(Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-buten	Z-24c	1694	1.01
(E)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-buten	E-24c	1694	1.01
1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-3-methylpentan	20c	1884	1.02
(Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-penten	Z-23d	1578	1.16
(E)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-penten	E-23d	1578	1.16
(Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-buten	Z-24d	1476	1.18
(E)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-buten	E-24d	1476	1.18
1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-3-methylpentan	20d	1667	1.17
(Z)-3-(Cyclohexylmethyl)-2-penten	Z-28a	1241	0.94
(E)-3-(Cyclohexylmethyl)-2-penten	E-28a	1241	0.94
2-(Cyclohexylmethyl)-3-methyl-1-buten	29a	1241	0.94
3-(Cyclohexylmethyl)-2-methylpentan	27a	1328	0.96
2-(Cyclohexylmethyl)-3,3-dimethyl-1-buten	29b	1343	0.94
2-(Cyclopentylmethyl)-3,3-dimethyl-1-buten	31b	1241	0.94
3-(Cyclohexylmethyl)-2,4-dimethyl-2-penten	28c	1445	0.94
(Z)-3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethyl-3-penten	Z-29c	1445	0.94
(E)-3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethyl-3-penten	E-29c	1445	0.94

a) RMR: relative molare Response (Basis: Heptan = 700)

b) f_i : Korrekturfaktor für die zu bestimmende Substanz⁴⁾

5.2.1 Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Analysen.

Die Genauigkeit der analytischen Methode wird durch den folgenden Versuch deutlich.

Es wurden 0.5137 g (3.2 mmol) **18b**, 0.8678 g (4.5 mmol) **18c** und 0.0455 g (0.25 mmol) Tridekan (innerer Standard) in 500 ml Cyclohexan (frisch destilliert) gelöst und im HP-HT-Reaktor umgesetzt. Reaktionsbedingungen: 200 bar; 400°C; Reaktionszeit: ca. 120 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 65°C (10 min)--- 6 K/min --- 185°C (15 min).

Vom Reaktionsgemisch wurden 12 Gaschromatogramme aufgenommen. In der Tab. 5.2.1.1 sind die relativen Peakintensitäten (Counts bezogen auf Standard) der Edukte und der E-Produkte der Ethyl- bzw. Methylabspaltung angegeben (vergl. Abschn. 3.7 und 3.8).

Tab. 5.2.1.1 Relative Peakintensitäten (Counts bezogen auf Standard); Mittelwerte und Standardabweichungen.

	18b	18c	E-24b	E-23b	E-24c	E-24c
1. Messung	6.04486	5.95721	1.17629	.11297	1.55791	.20947
2. Messung	5.85425	5.84588	1.17098	.11554	1.57541	.22609
3. Messung	6.06155	5.99314	1.19248	.12009	1.63192	.22524
4. Messung	6.03312	5.94822	1.16137	.11473	1.55648	.21745
5. Messung	6.03125	5.98029	1.20816	.11786	1.63550	.21657
6. Messung	6.03274	5.98183	1.14829	.12189	1.59582	.21355
7. Messung	5.97603	5.91567	1.17693	.11684	1.61545	.21497
8. Messung	6.07843	6.04111	1.20761	.12138	1.63827	.21796
9. Messung	6.08755	5.98945	1.15887	.11431	1.57474	.21141
10. Messung	6.07687	5.99933	1.16049	.11514	1.57386	.20987
11. Messung	6.06754	5.99290	1.15091	.12229	1.60615	.21968
12. Messung	6.09303	6.00141	1.20519	.11939	1.61498	.21340
Mittelwert	: 6.036435	5.970537	1.176464	.117703	1.598041	.216288
Standardabweichung	: 0.063097	0.047941	0.021068	.003101	0.028589	.005181
in %	: 1.05	0.8	1.79	2.63	1.8	2.4

5.3 Versuche zur relativen Geschwindigkeit der Fragmentierung.

5.3.1 Umsetzung von 2-Methylenbuttersäuremethylester (**1a**).

Es wurden 1.4239 g (12.5 mmol) **1a** in 250 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300-450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 95 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 60°C (5 min) --- 4 K/min --- 220°C (30 min).

- Produkte: 1. **6a**, 2-(Cyclohexylmethyl)buttersäuremethylester,
Rt.: 24.4 min
2. **7**, 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester,
Rt.: 24.9 min
3. **8**, 2-(Cyclohexylmethyl)-3-cyclohexylpropionsäure-
methylester, Rt.: 42.4 min

Edukt: **1a**, Rt.: 6.6 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.1.1

In den Abb. 5.3.1.1 - 5.3.1.3 sind die Massenspektren der identifizierten Produkte **6a**, **7** und **8** dargestellt.

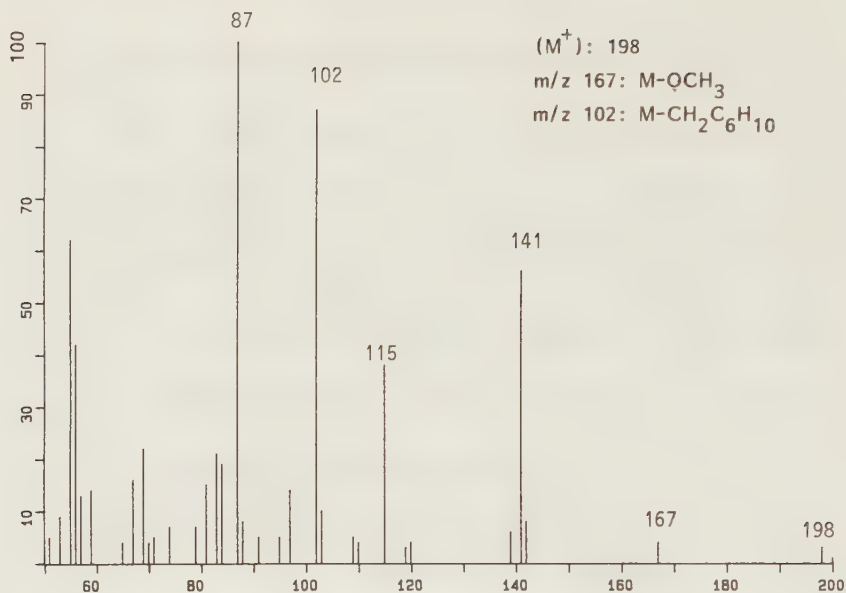


Abb. 5.3.1.1 MS 2-(Cyclohexylmethyl)buttersäuremethylester (6a)

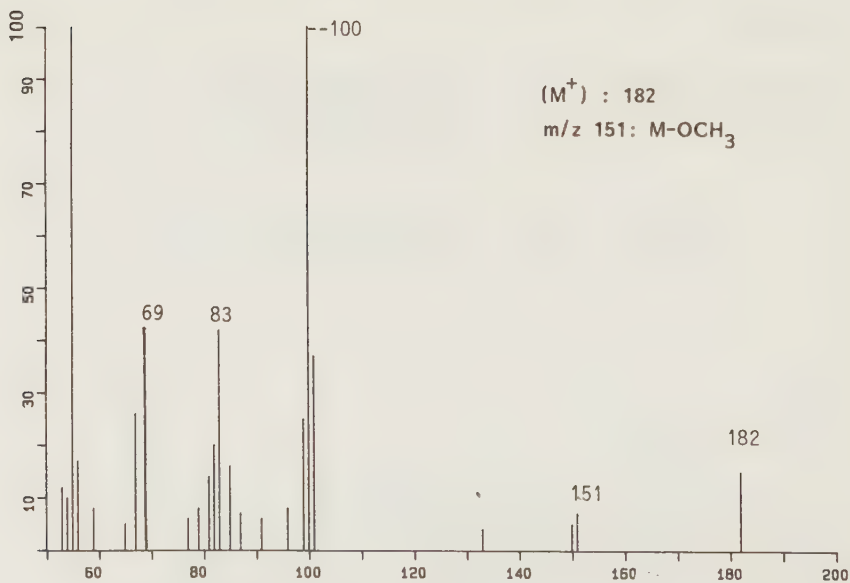


Abb. 5.3.1.2 MS 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester (7)

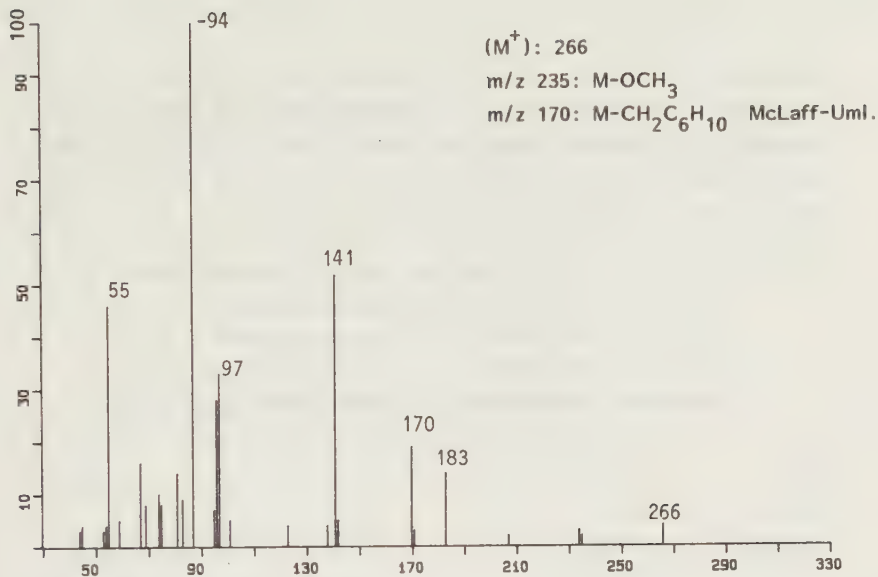


Abb. 5.3.1.3 MS 2-(Cyclohexylmethyl)-3-cyclohexylpropionsäuremethylester (8)

5.3.2 Umsetzung von 2-Methylenhexansäuremethylester (**1b**).

Es wurden 2.9674 g (21 mmol) **1b** gelöst in 250 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300-450°C ($p = 200$ bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 90 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 85°C (3 min) --- 5 K/min --- 220°C (30 min).

- Produkte:
1. **6b**, 2-(Cyclohexylmethyl)hexansäuremethylester, Rt.: 22.1 min
 2. **7**, 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester, Rt.: 13.6 min
 3. **8**, 2-(Cyclohexylmethyl)-3-cyclohexylpropionsäuremethylester, Rt.: 31.7 min

Edukt: **1b**, Rt.: 2,5 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.2.1

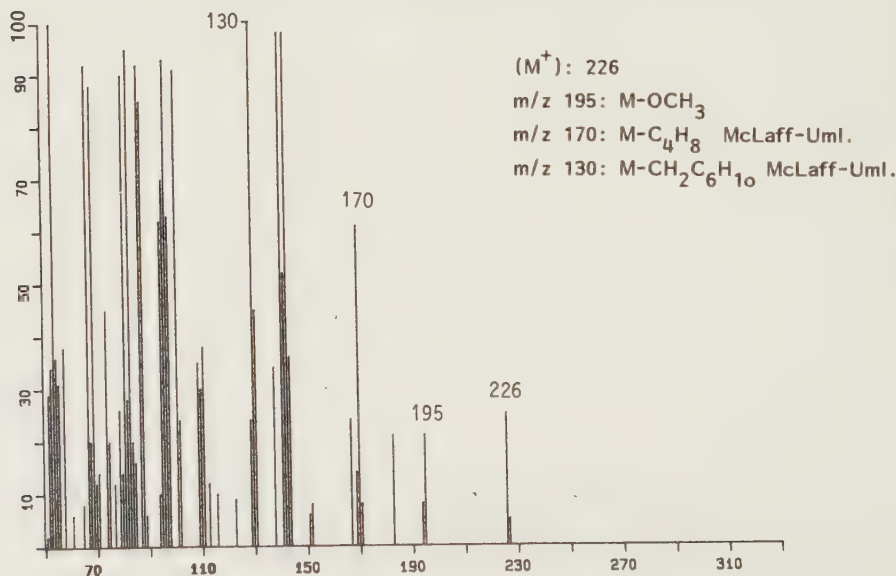


Abb. 5.3.2.1 MS 2-(Cyclohexylmethyl)hexansäuremethylester (**6b**)

5.3.3 Umsetzung von 2-Methylen-4-methylvaleriansäuremethylester (**1c**).

Es wurden 1.7824 g (12.5 mmol) **1c** in 250 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300-450°C ($p = 200$ bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 100 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 60°C (5 min) --- 4 K/min --- 220°C (30 min).

- Produkte:
1. **6c**, 2-(Cyclohexylmethyl)-4-methylvaleriansäuremethylester, Rt.: 28.8 min
 2. **7**, 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester, Rt.: 25.6 min
 3. **8**, 2-(Cyclohexylmethyl)-3-cyclohexylpropionsäuremethylester, Rt.: 45.7 min

Edukt: **1c**, Rt.: 8.5 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.3.1

Massenspektren: Verbindungen **7** + **8**: vergl. Abschn. 5.3.1

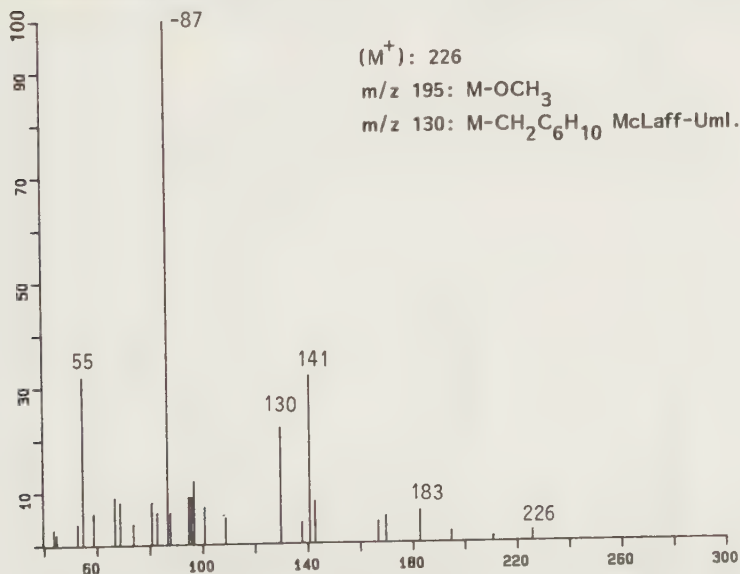


Abb. 5.3.3.1 MS 2-(Cyclohexylmethyl)-4-methylvaleriansäuremethylester (**6c**).

5.3.4 Umsetzung von 2-Methylen-4-phenylbuttersäuremethylester (1d).

Es wurden 2.377 g (12.5 mmol) 1d in 250 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300-450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 90 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 95°C (3 min) --- 5 K/min --- 220°C (30 min).

- Produkte:
1. 6d, 2-(Cyclohexylmethyl)-4-phenylbuttersäuremethylester, Rt.: 40.7 min
 2. 7, 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester, Rt.: 11.7 min
 3. 8, 2-(Cyclohexylmethyl)-3-cyclohexylpropionsäuremethylester, Rt.: 29.8 min

Edukt: 1d, Rt.: 22.2 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.4.1

Massenspektren: Verbindungen 7+8: vergl. Abschn. 5.3.1

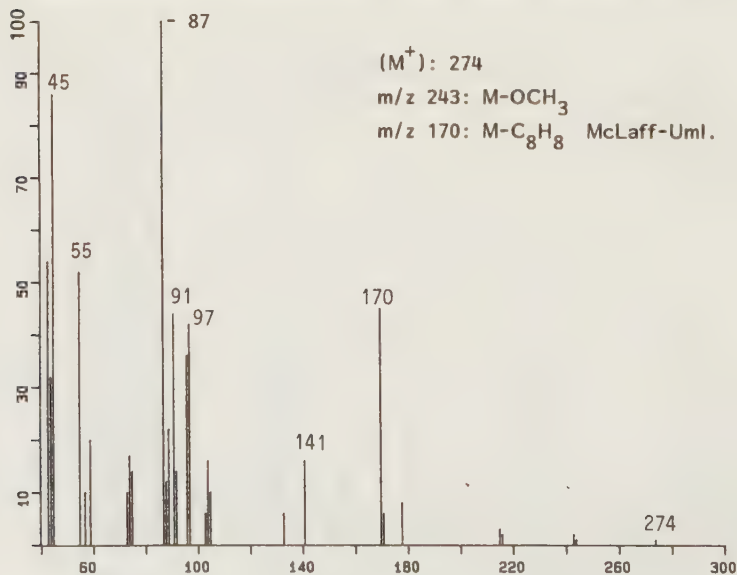


Abb. 5.3.4.1 MS 2-(Cyclohexylmethyl)-4-phenylbuttersäuremethylester (6d).

5.3.5 Umsetzung von 2-Methylenglutarsäuredimethylester (1e)

Es wurden 2.1468 g (12.5 mmol) 1e in 250 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300 - 450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 100 s.

GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W,
85°C (5 min) --- 5 K/min --- 220°C (30 min).

Produkte: 1. 6e, 2-(Cyclohexylmethyl)glutarsäuredimethylester

Rt.: 33.9 min

2. 7, 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester,

Rt.: 16.8 min

3. 8, 2-(Cyclohexylmethyl)-3-cyclohexylpropionsäuremethylester, Rt.: 38.2 min

Edukt: 1e, Rt.: 16.2 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.5.1

Massenspektren: Verbindungen 7 + 8 : siehe Abschn. 5.3.1

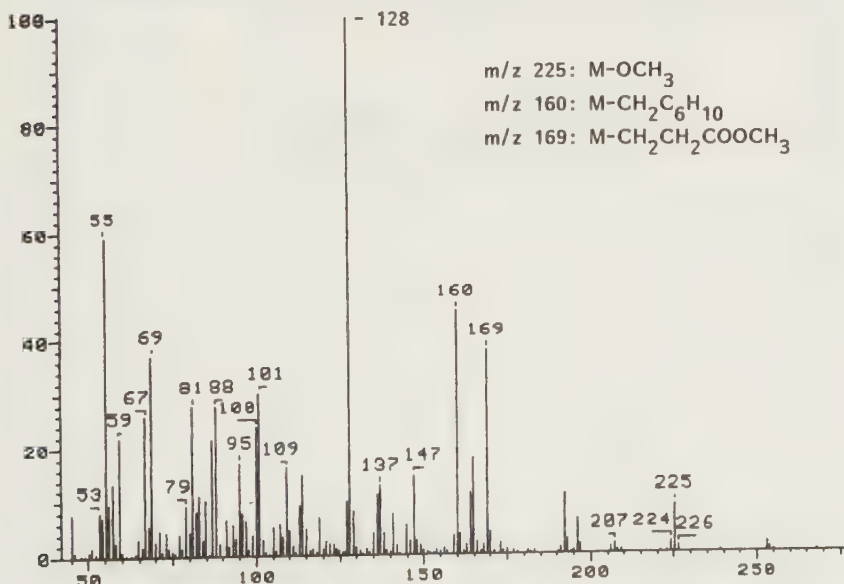


Abb. 5.3.5.1 MS 2-(Cyclohexylmethyl)glutarsäuremethylester (6e).

5.3.6 Umsetzung von 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester (1f).

Es wurden 2.280 g (12.5 mmol) 1f in 250 ml Cyclopentan (frisch destilliert, EGA) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300-450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 80 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 95°C (3 min) --- 6 K/min --- 220°C (30 min).

- Produkte:
1. 15, 3-Cyclohexyl-2-(Cyclopentylmethyl)propionsäuremethylester, Rt.: 20.6 min
 2. 16, 2-(Cyclopentylmethyl)acrylsäuremethylester, Rt.: 8.9 min
 3. 17, 3-Cyclopentyl-2-(Cyclopentylmethyl)propionsäuremethylester, Rt.: 18.7 min

Edukt: 1f, Rt.: 10.8 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.6.1

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Produkte sind in Abb. 5.3.6.1 - 5.3.6.3 dargestellt.

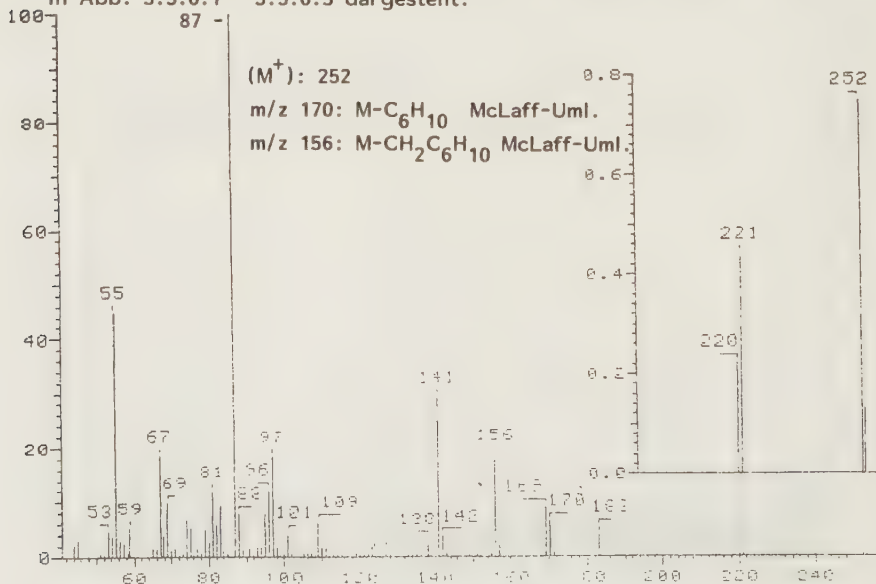


Abb. 5.3.6.1 MS 3-Cyclohexyl-2-(Cyclopentylmethyl)propionsäuremethylester (15).

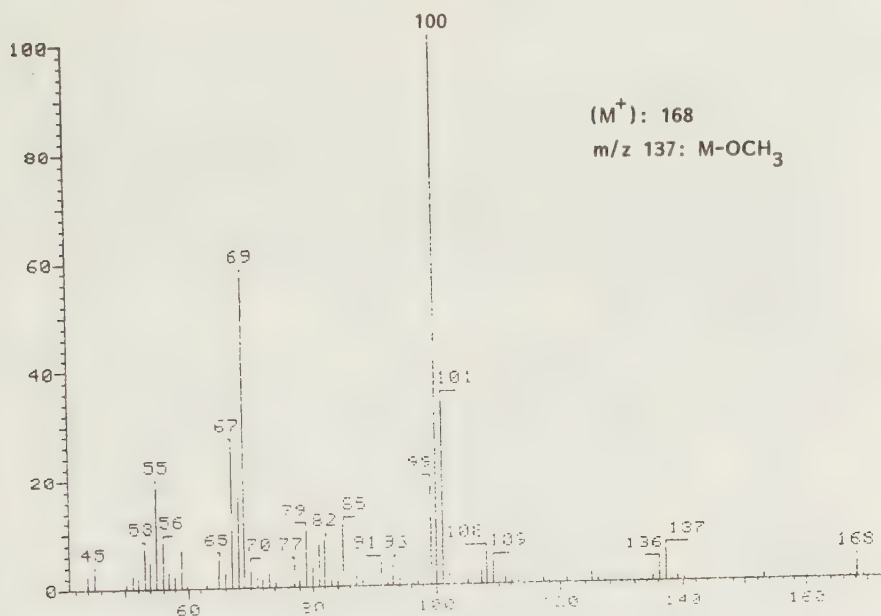


Abb. 5.3.6.2 MS-2-(Cyclopentylmethyl)acrylsäuremethylester (16).

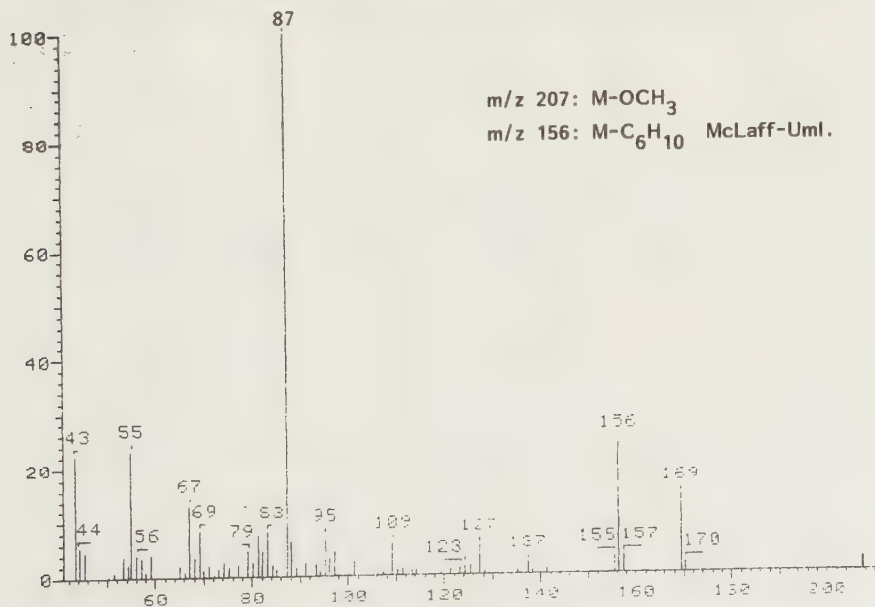


Abb. 5.3.6.3 MS 3-Cyclopentyl-2-(Cyclopentylmethyl)propionsäuremethylester (17).

5.3.7 Massenbilanz

Bei den in Abschn. 5.3.1 - 5.3.6 beschriebenen Umsetzungen wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengen Edukt nach Durchführung des jeweiligen Versuchs bestimmt. In der letzten Spalte der Tabelle ist die Summe der jeweils identifizierten Produkte und Edukte wiedergegeben.

Versuch:	Edukt :	Produkt [mol-%]:	Edukt [mol-%]:	T [°C]:	Σ [mol-%]:
1	1a	18.9	69.5	300	88.4
2		36.3	47.5	350	83.8
3		43.1	42.1	375	85.2
4		50.4	29.2	400	79.6
5		52.0	19.4	425	71.4
6		52.0	14.3	450	66.3
7	1b	7.9	85.2	300	93.1
8		17.0	76.4	350	93.4
9		30.4	62.6	400	92.0
10		40.2	35.5	425	75.7
11		41.1	20.3	450	61.4
12	1c	22.3	61.1	300	83.4
13		30.0	50.7	350	80.7
14		43.5	29.2	375	72.7
15		54.0	18.2	400	72.2
16		50.3	10.0	425	60.3
17		46.3	8.5	450	54.8

Versuch:	Edukt:	Produkt [mol-%] :	Edukt: [mol-%] :	T [°C] :	Σ [mol-%] :
18	1d	12.1	81.2	300	93.3
19		23.5	71.2	350	94.7
20		36.0	60.6	375	96.6
21		51.3	34.6	400	85.9
22		70.1	8.1	425	78.2
23		71.5	1.0	450	72.5
24	1e	20.7	71.4	300	92.1
25		35.6	51.9	350	87.5
26		40.2	33.8	375	74.0
27		46.5	15.4	400	61.9
28		44.8	7.5	425	52.3
29		39.7	5.7	450	45.4
30	1f	9.5	87.3	300	96.8
31		18.2	69.8	350	88.0
32		24.0	61.1	375	85.1
33		31.2	48.6	400	79.8
34		37.2	36.1	425	73.3
35		40.9	26.7	450	67.6

Reaktionsbedingungen: p = 200 bar; Reaktionszeit: vergl. Tab. 3.1.1 - 3.6.1

5.4. Versuch zum Einfluß polarer Effekte auf die β -Spaltung

5.4.1 Umsetzung von 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethylester (**18a**).

Es wurden 0.8948 g (6.3 mmol) **18a** in 250 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300-450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 120 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 85°C (7 min) --- 3 K/min --- 185°C (20 min).

- Produkte:
1. **Z-24a**, (Z)-2-(Cyclohexylmethyl)crotonsäuremethylester, Rt.: 27.1 min
 2. **Z-23a**, (Z)-2-(Cyclohexylmethyl)-2-pentensäuremethylester, Rt.: 28.6 min
 3. **20a**, 2-(Cyclohexylmethyl)-3-methylvaleriansäuremethylester, Rt.: 28.8 min
 4. **E-24a**, (E)-2-(Cyclohexylmethyl)crotonsäuremethylester, Rt.: 30.2 min
 5. **E-23a**, (E)-2-(Cyclohexylmethyl)-2-pentensäuremethylester, Rt.: 32.2 min

Edukt: **18a**, Rt.: 7.1 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.7.1

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Produkte sind in den Abb. 5.4.1.1 - 5.4.1.5 dargestellt.

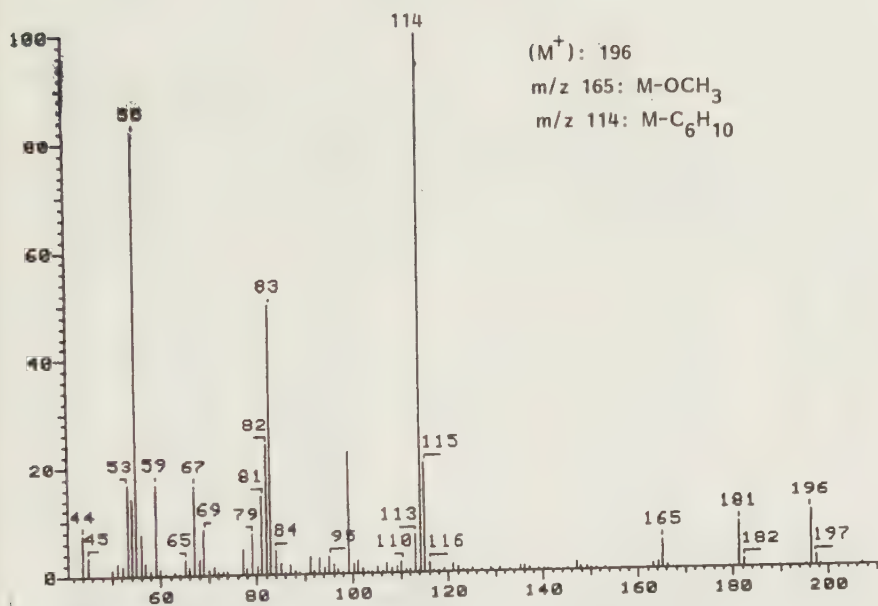


Abb. 5.4.1.1 MS (Z)-2-(Cyclohexylmethyl)crotonsäuremethylester (Z-24a).

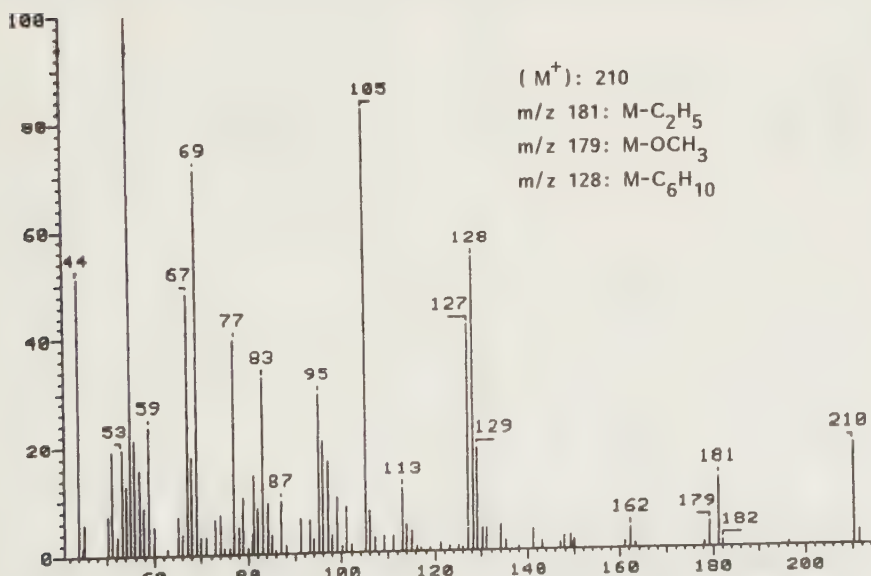


Abb. 5.4.1.2 MS (Z)-2-(Cyclohexylmethyl)-2-pentensäuremethylester (Z-23a)

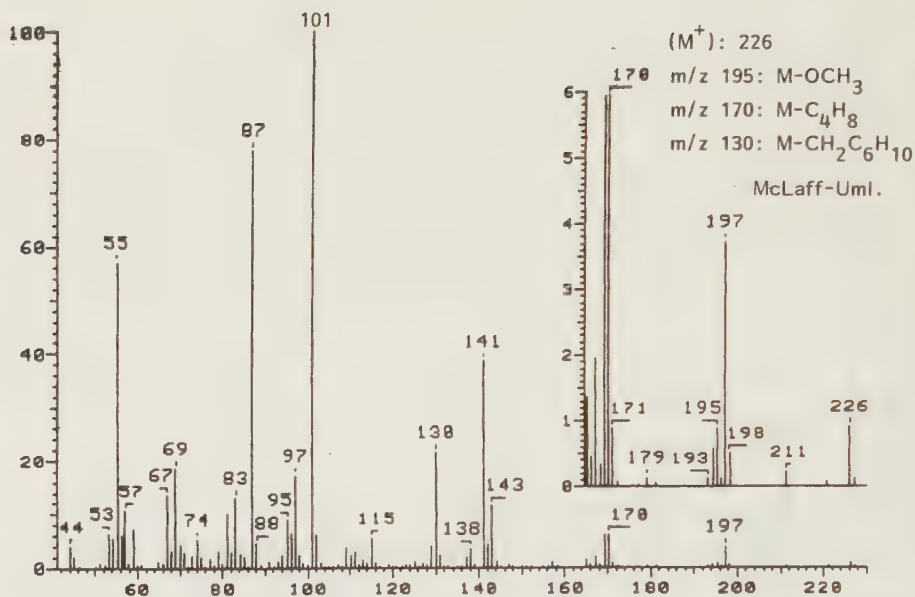


Abb. 5.4.1.3 MS 2-(Cyclohexylmethyl)-3-methylvaleriansäuremethylester (20a)

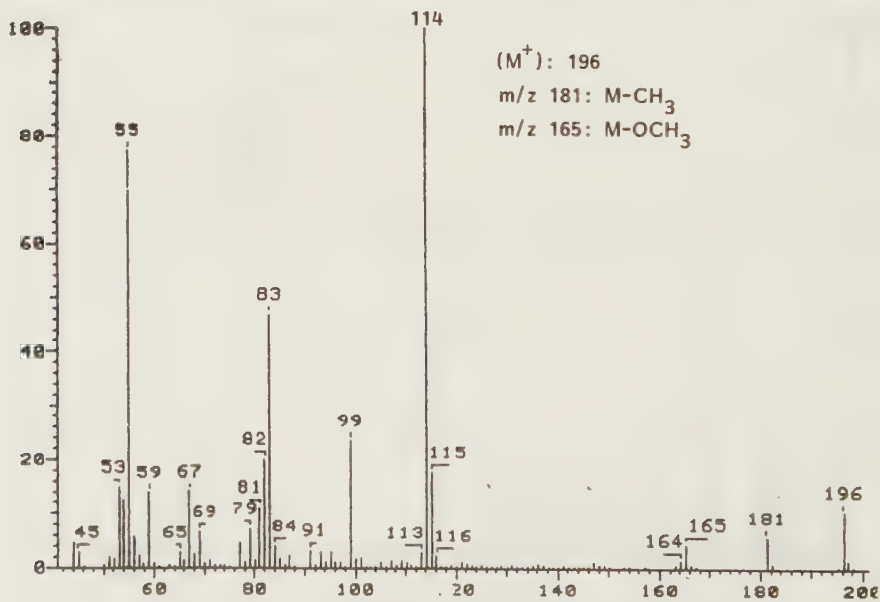


Abb. 5.4.1.4 MS (E)-2-(Cyclohexylmethyl)crotonsäuremethylester (E-24a)

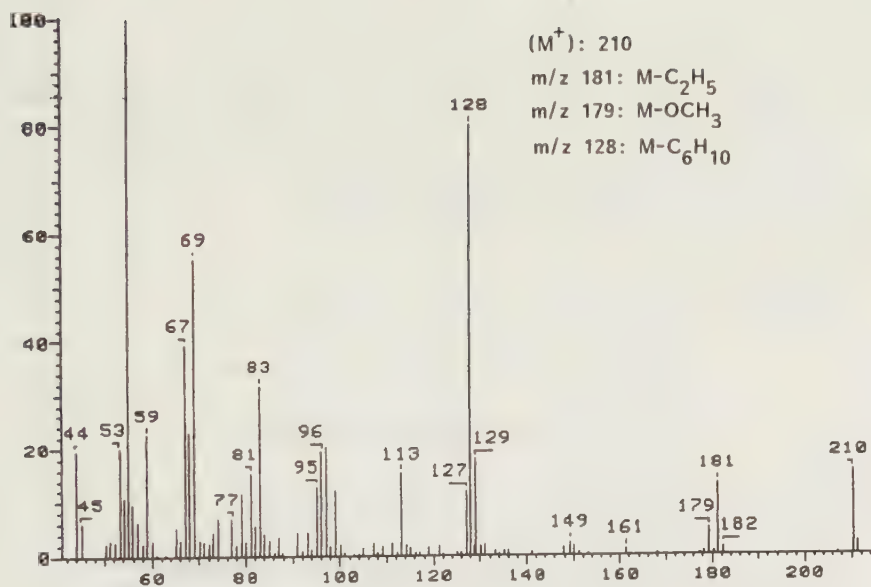


Abb. 5.4.1.5 MS (E)-2-(Cyclohexylmethyl)-2-pentensäuremethylester
(E-23a)

5.4.2 Umsetzung von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten (18b)

Es wurden 0.3253 g (2 mmol) 18b in 250 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300-450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 120 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 65°C (10 min) --- 6 K/min --- 185°C (30 min).

- Produkte:
1. **Z-24b**, (Z)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-buten,
Rt.: 28.8 min
 2. **Z-23b**, (Z)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-penten,
Rt.: 29.5 min
 3. **20b**, 1-Cyclohexyl-3-methyl-2-phenylpentan,
Rt.: 30.3 min
 4. **E-24b**, (E)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-buten,
Rt.: 31.4 min
 5. **E-23b**, (E)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-penten,
Rt.: 32.3 min

Edukt: 18b, Rt.: 18.9 min

Ausbeute: siehe Tab. 3.8.1

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Produkte sind in den Abb. 5.4.2.1 - 5.4.2.5 dargestellt.

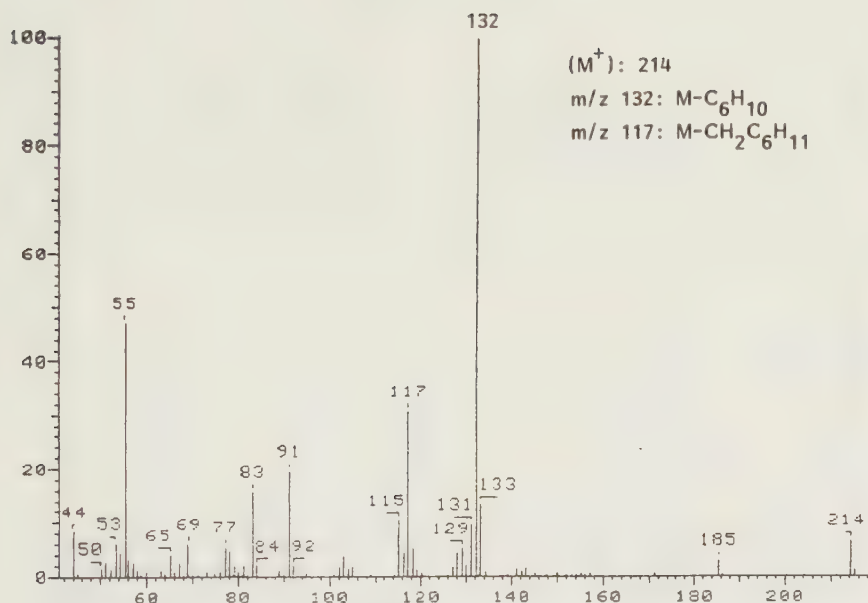


Abb. 5.4.2.1 MS (Z)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-buten (Z-24b)

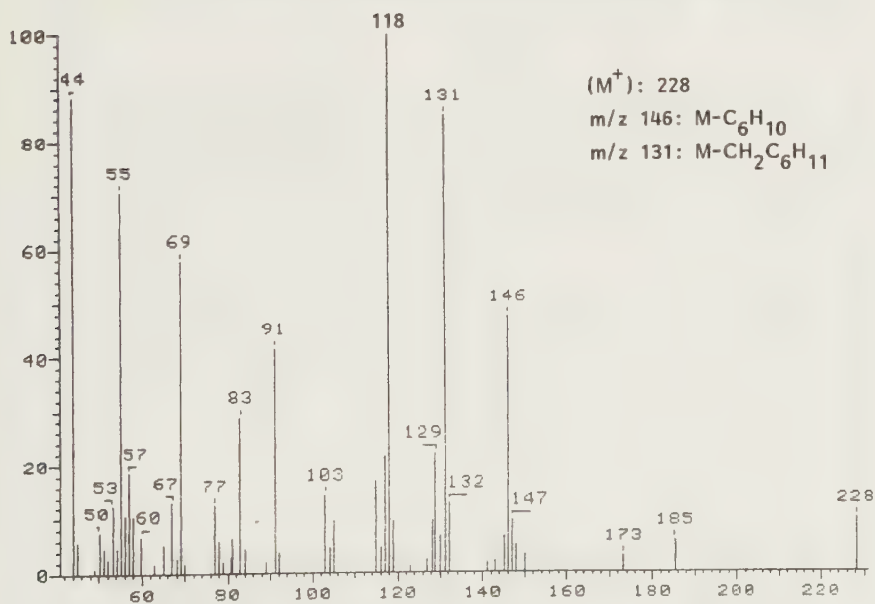


Abb. 5.4.2.2 MS (Z)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-penten (Z-23b)

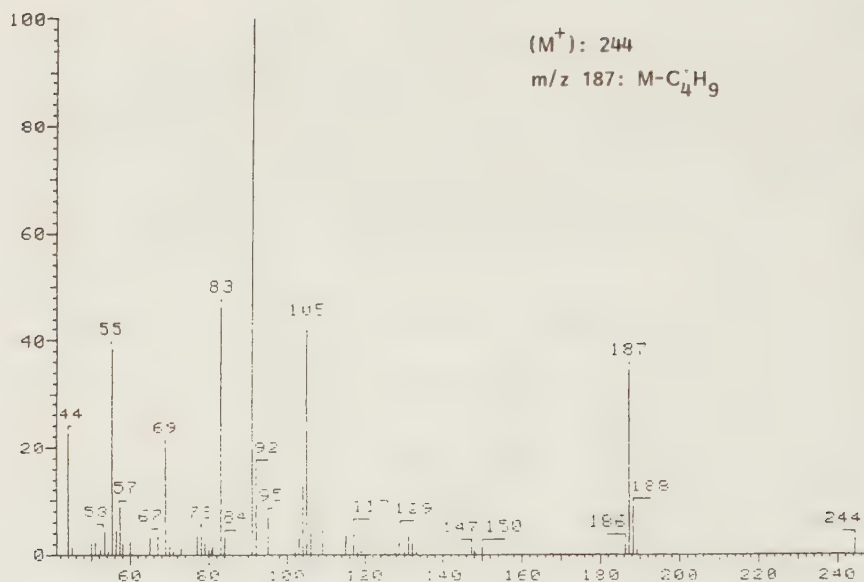


Abb. 5.4.2.3 MS 1-Cyclohexyl-3-methyl-2-phenylpentan (20b)

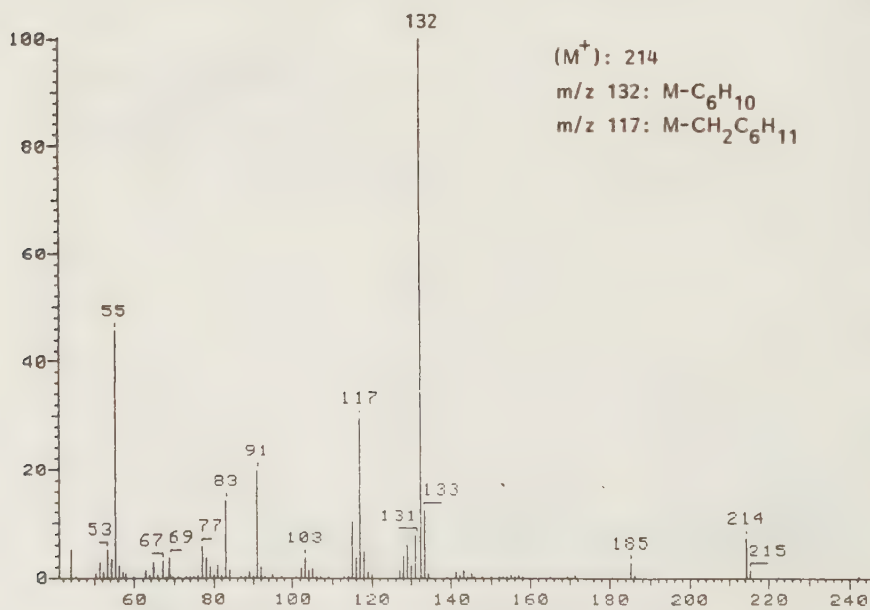


Abb. 5.4.2.4 MS (E)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-buten (E-24b)

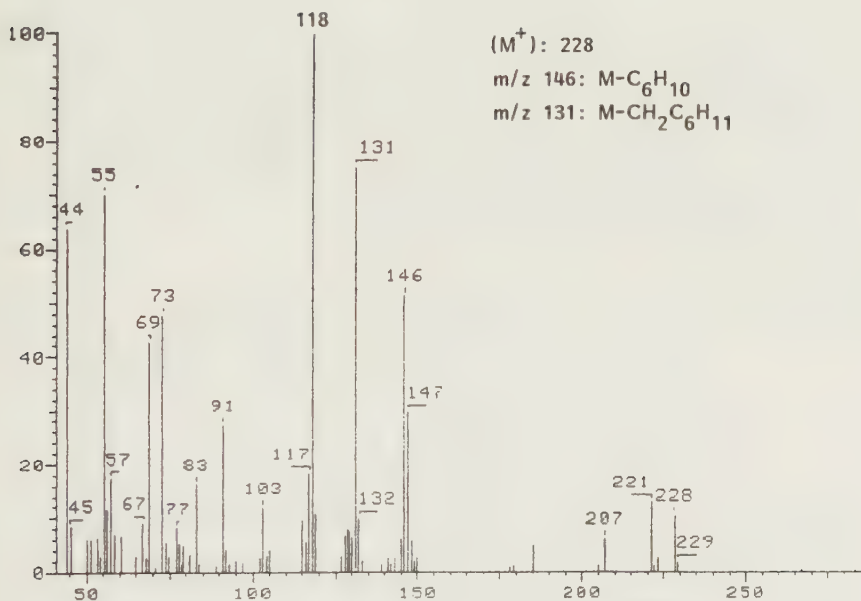


Abb. 5.4.2.5 MS (E)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-2-penten (E-23b)

Das Produkt 24b (Z- und E-Gemisch) der in Abschn. 5.4.2 beschriebenen Umsetzung wurde in unabhängiger Synthese dargestellt.¹⁰³⁾

Die gaschromatographische Untersuchung ergab, daß das in geringerer Menge gebildete Produkt Z-24b eine geringere Retentionszeit gegenüber dem Produkt E-24b aufweist.

Aufgrund dieser Tatsache und anhand der ermittelten Produktmengen wurde den jeweiligen Z-Isomeren der in den Abschn. 5.4.1 - 5.4.4 beschriebenen Umsetzungen die geringere Retentionszeit gegenüber den jeweiligen E-Isomeren zugeordnet.

5.4.3 Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten (18c)

Es wurden 0.4082 g (2.1 mmol) 18c in 250 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300-450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 120 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 65°C (10 min) --- 6 K/min --- 185°C (30 min).

- Produkte:
1. Z-24c, (Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-buten, Rt.: 33.2 min
 2. Z-23c, (Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-penten, Rt.: 34.6 min
 3. 20c, 1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-3-methyl-pentan, Rt.: 35.9 min
 4. E-24c, (E)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-buten, Rt.: 40.1 min
 5. E-23c, (E)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-penten, Rt.: 42.4 min

Edukt: 18c, Rt.: 22.5 min

Ausbeute: siehe Tab. 3.9.1

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Produkte sind in den Abb. 5.4.3.1 - 5.4.3.5 dargestellt.

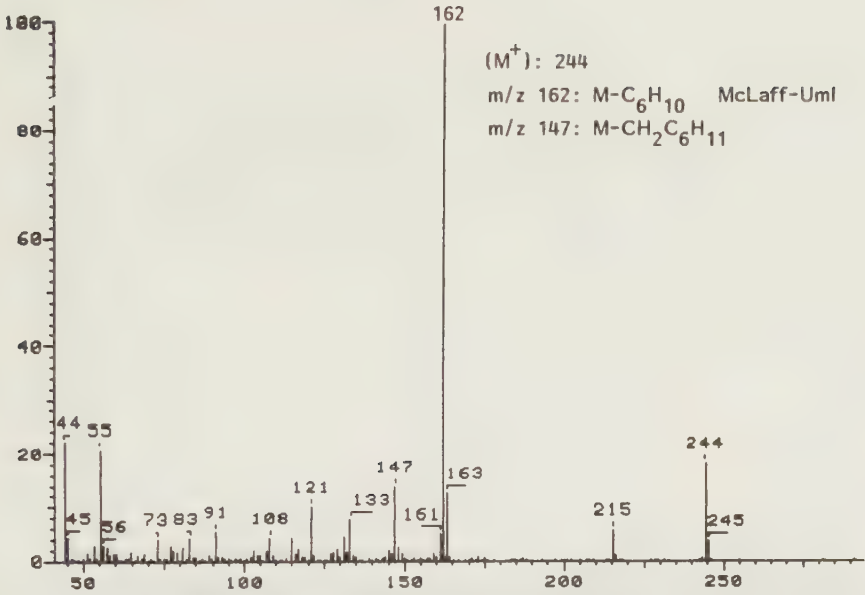


Abb. 5.4.3.1 MS (Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-buten (Z-24c)

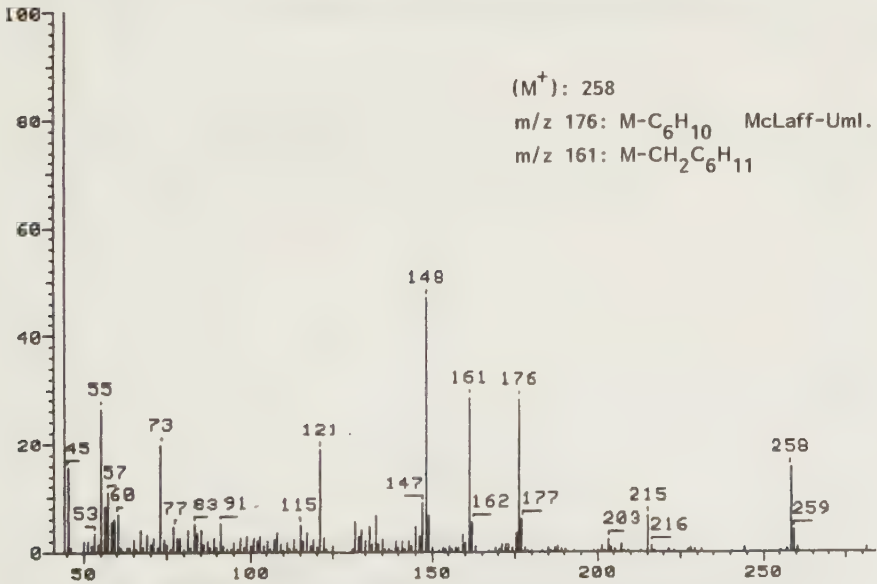


Abb. 5.4.3.2 MS (Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-penten (Z-23c)

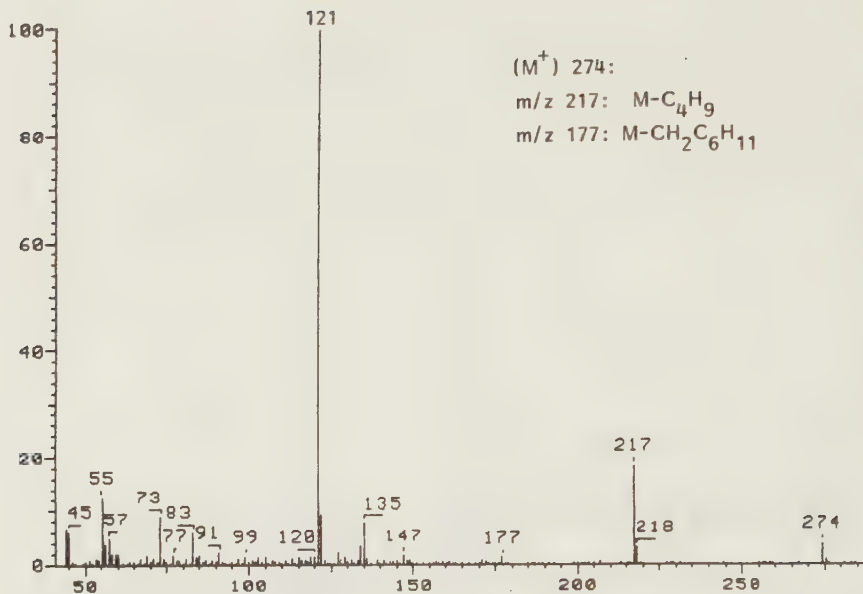


Abb. 5.4.3.3 MS 1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-3-methylpentan (20c)

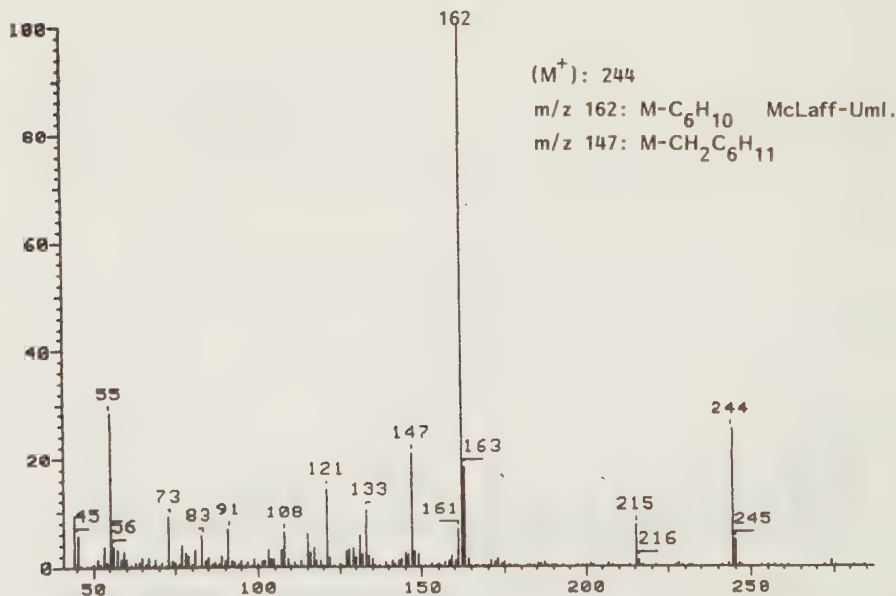


Abb. 5.4.3.4 MS (E)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-buten (E-24c)

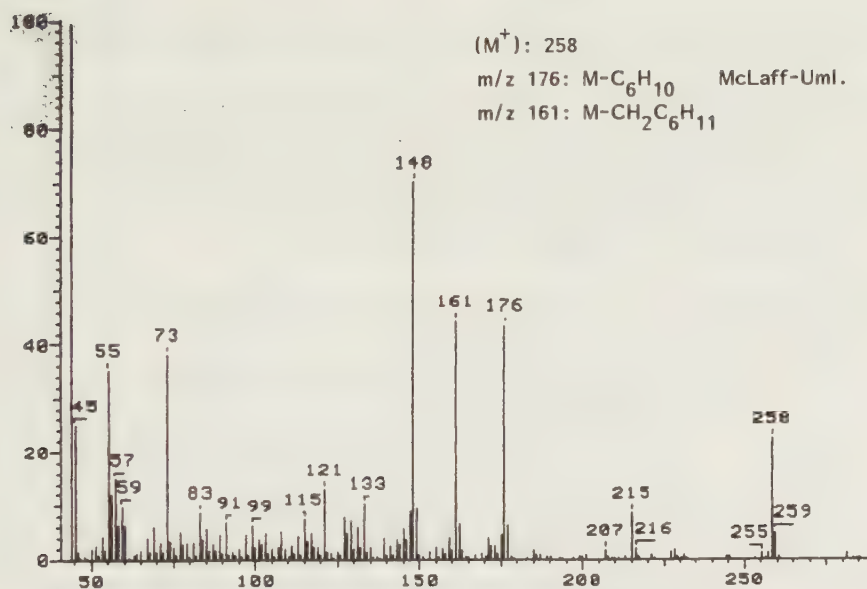


Abb. 5.4.3.5 MS (E)-1-Cyclohexyl-2-(p-methoxy)phenyl-2-penten (E-23c)

5.4.4 Umsetzung von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten (**18d**)

Es wurden 0.3093g (1.6 mmol) **18d** in 250 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 300-450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 120 s. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DBI-60W, 65°C (10 min) --- 6 K/min --- 185°C (30 min).

- Produkte:
1. **Z-24d**, (Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-buten, Rt.: 35.4 min
 2. **Z-23a**, (Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-penten, Rt.: 36.5 min
 3. **20d**, 1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-3-methylpentan, Rt.: 38.5 min
 4. **E-24d**, (E)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-buten, Rt.: 40.4 min
 5. **E-23d**, (E)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-penten, Rt.: 41.9 min
- Edukt: **18d**, Rt.: 25.2 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.10.1

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Produkte sind in den Abb. 5.4.4.1 - 5.4.4.5 dargestellt.

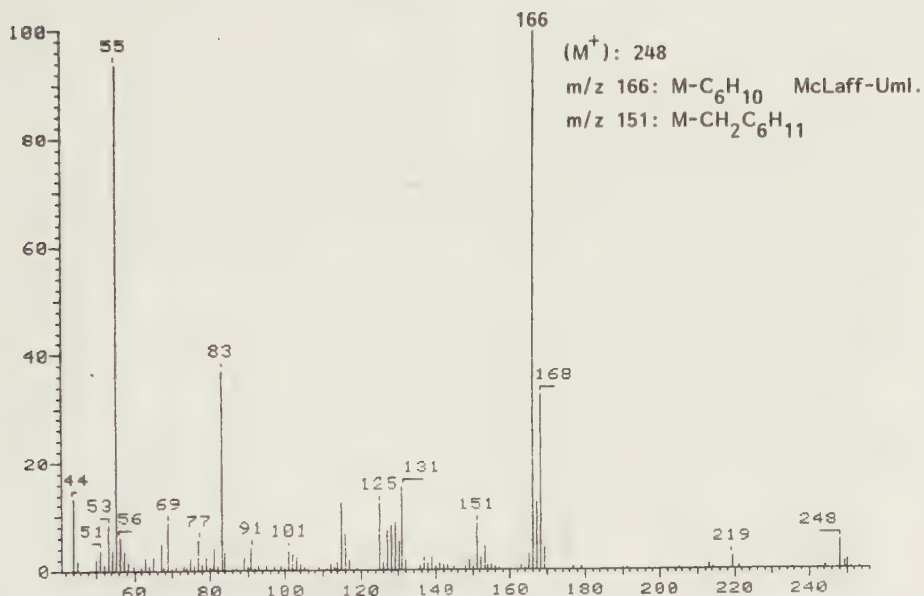


Abb. 5.4.4.1 MS (Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-buten (Z-24d)

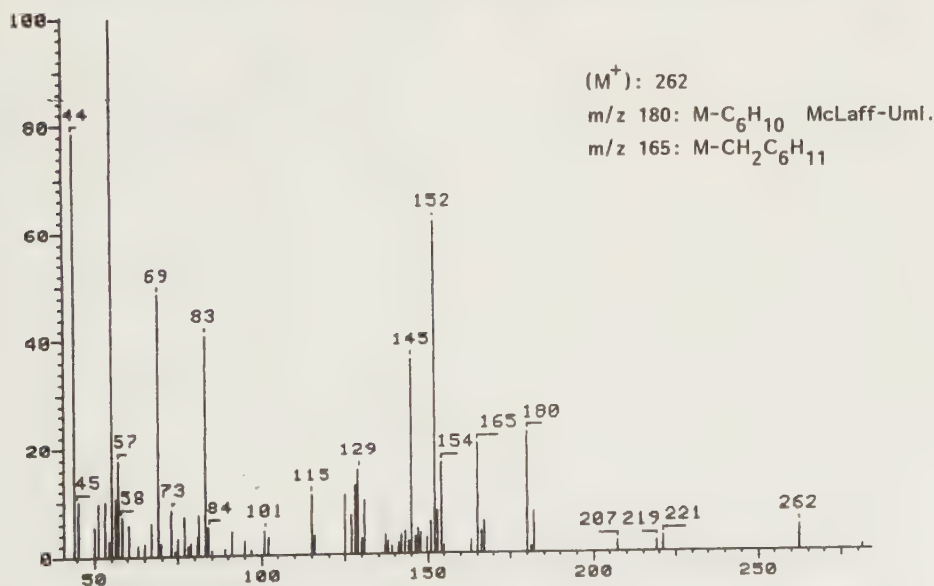


Abb. 5.4.4.2 MS (Z)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-penten (Z-23d)

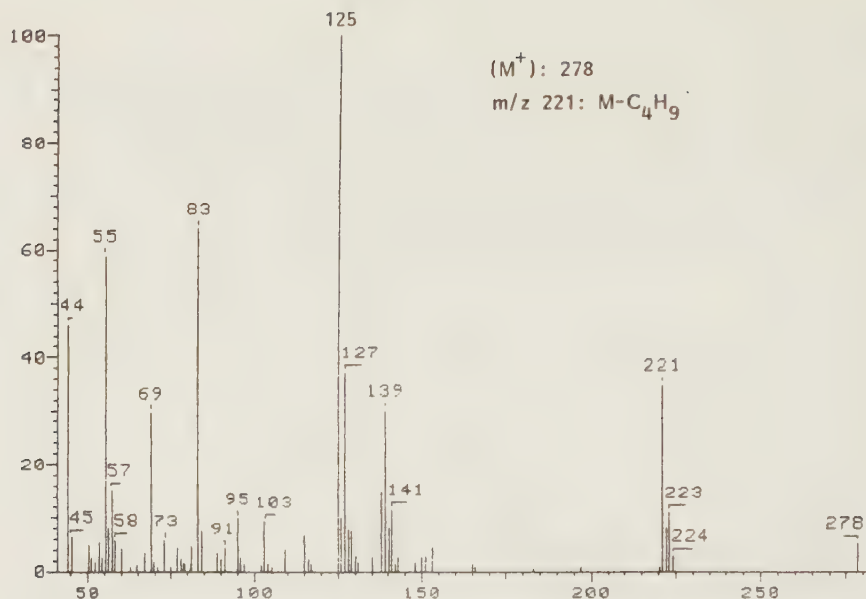


Abb. 5.4.4.3 MS 1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-3-methylpentan (20a)

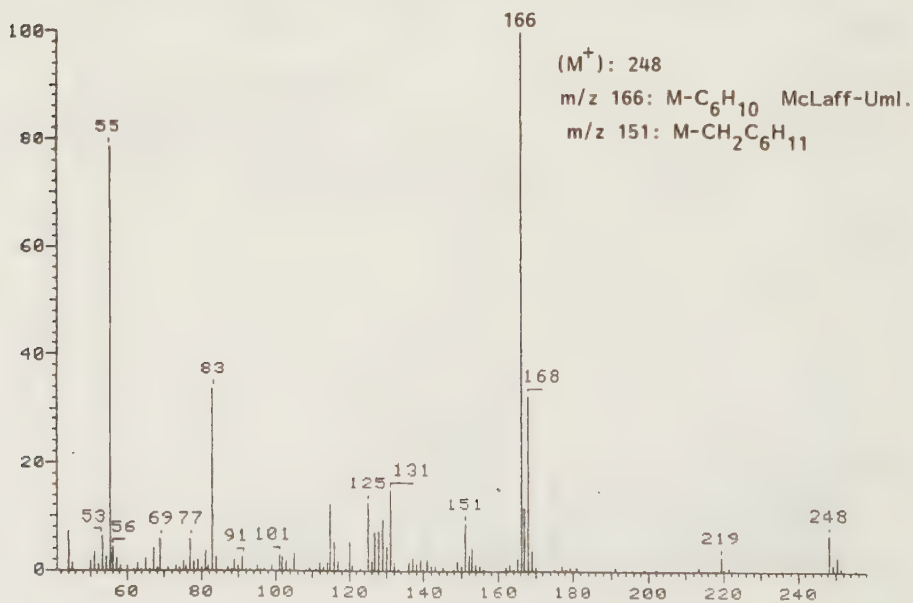


Abb. 5.4.4.4 MS (E)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-buten (E-24a)

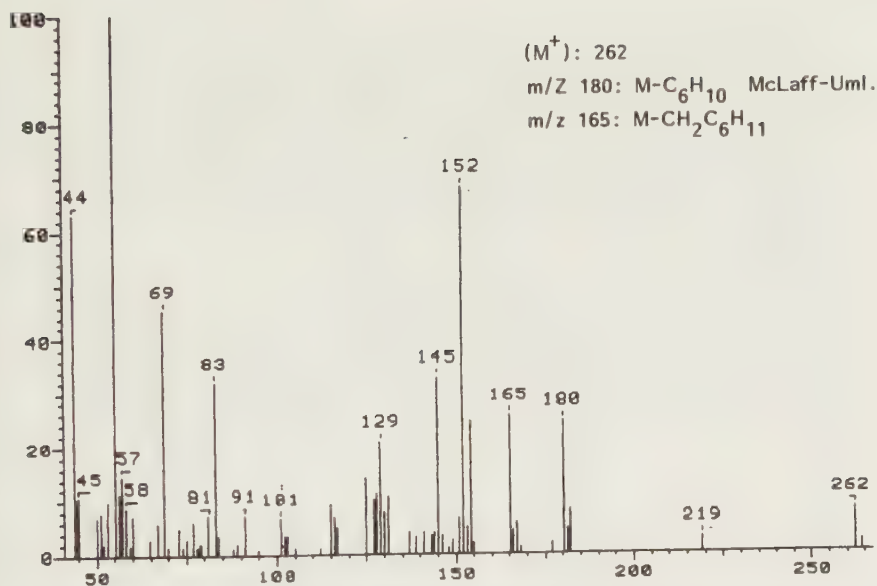


Abb. 5.4.4.5 MS (E)-1-Cyclohexyl-2-(p-chlor)phenyl-2-penten (E-23d)

5.4.5 Massenbilanz

Bei den in Abschn. 5.4.1 - 5.4.4 beschriebenen Umsetzungen wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengen Edukt nach Durchführung des jeweiligen Versuchs bestimmt. In der letzten Spalte der Tabelle ist die Summe der jeweils identifizierten Produkte und Edukte angegeben.

Versuch:	Edukt:	Produkte [mol-%] :	Edukt [mol-%]:	T [°C]:	[mol-%]:
36	18a	25.5	54.6	300	80.1
37		32.2	44.0	350	76.2
38		39.8	37.2	375	77.0
39		42.8	28.9	400	71.7
40		49.9	21.7	425	71.6
41		49.5	13.6	450	63.1
42	18b	6.6	83.0	300	89.6
43		8.4	81.2	350	89.6
44		11.2	78.8	375	90.0
45		14.5	70.9	400	85.4
46		15.5	70.7	425	86.2
47		15.6	66.1	450	81.7
48	18c	10.4	78.1	300	88.5
49		10.5	75.0	350	85.5
50		12.0	73.5	375	85.5
51		14.0	69.5	400	83.5
52		15.2	68.8	425	84.0
53		16.8	61.5	450	78.3

Versuch:	Edukt:	Produkte [mol-%] :	Edukt [mol-%]:	T [°C]:	[mol-%]:
54	18d	10.2	82.5	300	92.7
55		12.3	80.8	350	93.1
56		16.3	77.7	375	94.0
57		20.9	69.5	400	90.4
58		22.9	69.1	425	92.0
59		20.8	64.3	450	85.1

Reaktionsbedingungen: p = 200 bar; Reaktionszeiten: vergl. Tab.
3.7.1 - 3.10.1

5.5 Versuche zum Einfluß sterischer Effekte auf die β -Spaltung

5.5.1 Umsetzung von 2-Methyl-3-methylenpentan (25a).

Es wurden 0.505 g (5.2 mmol) 25a in 500 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 350-450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: 20 min.
GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 - 30 m.
42°C (10 min) --- 10 K/min --- 120°C (15 min).

Produkte: 1. 29a, 2-(Cyclohexylmethyl)-3-methyl-1-buten,
Rt.: 17.9 min
2. Z-28a, (Z)-3-(Cyclohexylmethyl)-2-penten,
Rt.: 19.2 min
3. E-28a, (E)-3-(Cyclohexylmethyl)-2-penten,
Rt.: 19.4 min
4. 27a, 3-(Cyclohexylmethyl)-2-methylpentan,
Rt.: 21.5 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.11.1

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Produkte sind in den Abb. 5.5.1.1 - 5.5.1.4 dargestellt.

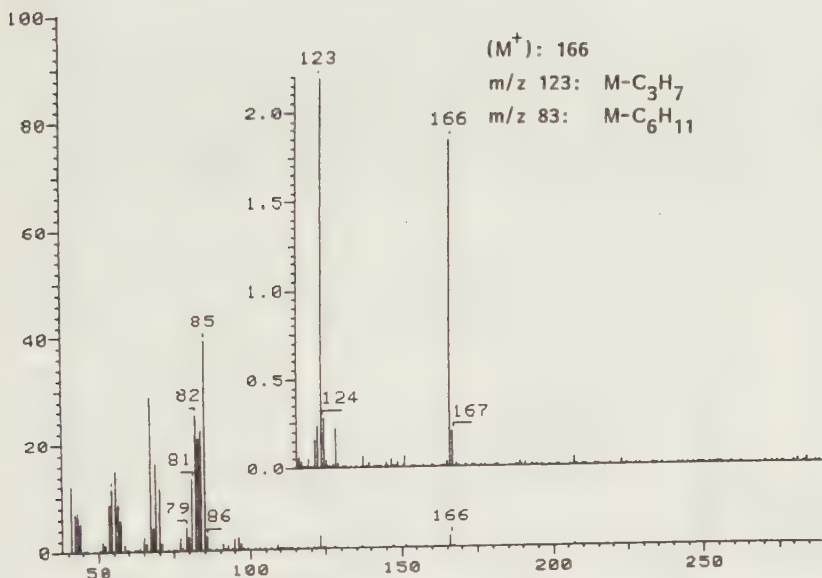


Abb. 5.5.1.1 MS 2-(Cyclohexylmethyl)-3-methyl-1-buten (29a)

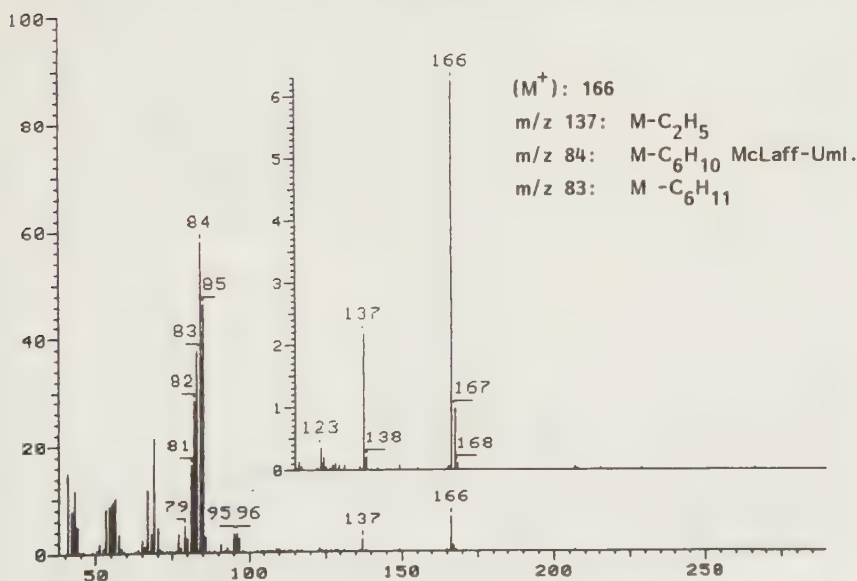


Abb. 5.5.1.2 MS (Z)-3-(Cyclohexylmethyl)-2-penten (Z-28a)

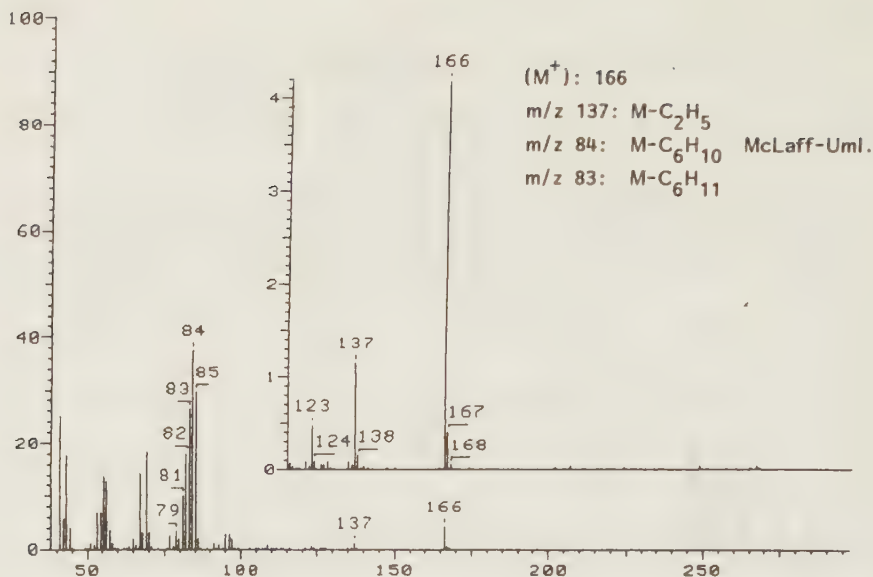


Abb. 5.5.1.3 MS (E)-3-(Cyclohexylmethyl)-2-penten (E-28a)

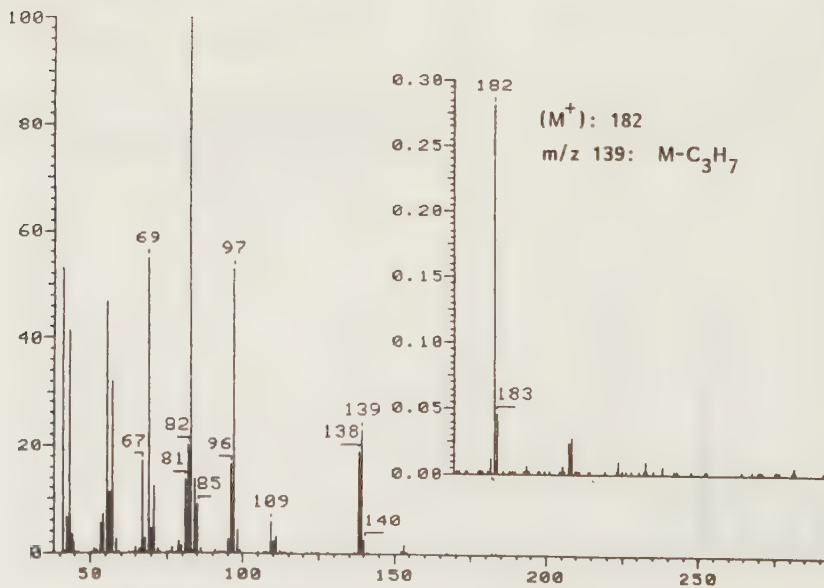


Abb. 5.5.1.4 MS 3-(Cyclohexylmethyl)-2-methylpentan (27a)

Die Verbindungen **29a** und **28a** (Z- und E-Gemisch) wurden in unabhängiger Synthese dargestellt (vergl. Abschn. 5.6.13 und 5.6.14) und massenspektrometrisch untersucht. Die bei der Umsetzung von **25a** erhaltenen Massenspektren der Produkte **29a** und **E-28a** stimmen mit den Massenspektren der synthetisierten Substanzen überein:

MS: **29a** (normiert auf $m/z = 85$ (100%))
(vergl. Abb. 5.5.1.1 und Abschn. 5.6.13):

$m/z = 166$ (5%, M^+)
 $m/z = 123$ (6, $M^+ - C_3H_7$)
 $m/z = 85$ (100)
 $m/z = 83$ (52, $M^+ - C_6H_{11}$)
 $m/z = 69$ (41, $M^+ - CH_2C_6H_{11}$)

MS: **E-28a** (normiert auf $m/z = 84$ (100%))
(vergl. Abb. 5.5.1.3 und Abschn. 5.6.14):

$m/z = 166$ (11%, M^+)
 $m/z = 137$ (3, $M^+ - C_2H_5$)
 $m/z = 84$ (100, $M^+ - C_6H_{10}$) McLaff.-Uml.
 $m/z = 83$ (66, $M^+ - C_6H_{11}$)
 $m/z = 69$ (48, $M^+ - CH_2C_6H_{11}$)

5.5.2 Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-methylpentan (25b) mit Cyclohexan

Es wurden 0.5597 g (5 mmol) 25b in 500 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 350-450°C ($p = 200$ bar) umgesetzt. Reaktionszeit: 23 min. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 - 30 m, 45°C (10 min) --- 10 K/min --- 115°C (15 min).

Produkt: 1. 29b, 2-(Cyclohexylmethyl)-3,3-dimethyl-1-buten,
Rt.: 20.6 min

2. 28b, 3-(Cyclohexylmethyl)-2-methyl-2-penten
Rt.: 22.5 min

3. 27b, 3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethylpentan
Rt.: 24.04 min

4. 29c, 3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethyl-3-penten
Rt.: 24.6 min

Ausbeute: siehe Tab. 3.12.1

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Produkte sind in den Abb. 5.5.2.1, 5.5.2.2, 5.5.4.4 und 5.5.4.1 dargestellt.

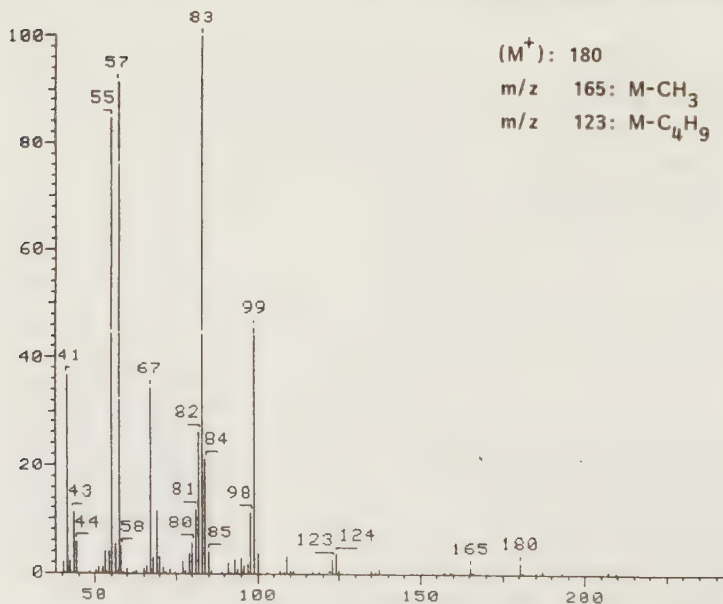


Abb. 5.5.2.1 MS 2-(Cyclohexylmethyl)-3,3-dimethyl-1-buten (29b)

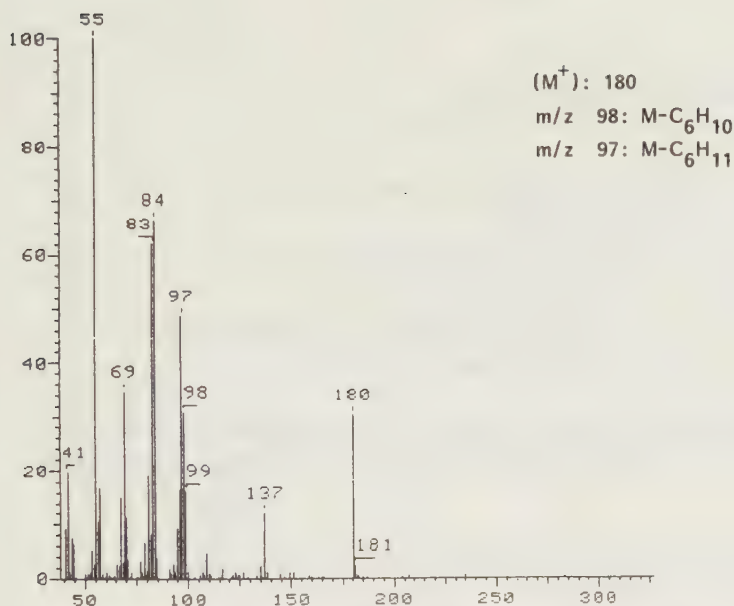


Abb. 5.5.2.2 MS 3-(Cyclohexylmethyl)-2-methyl-2-penten (28b)

Ein Teil der bei der Umsetzung von 25b erhaltenen Reaktionslösung wurde anschließend hydriert (vergl. Abschn. 5.6.16) und gaschromatographisch



und massenspektrometrisch untersucht. Es konnten die erwarteten Produkte 33 und 34 identifiziert werden.

GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 - 30 m,
45°C (10 min) --- 10 K/min --- 115°C (15 min).

- Produkt: 1. **33**, 1-Cyclohexyl-2,3,3-trimethylbutan
Rt.: 20.78 min
2. **34**, 3-(Cyclohexylmethyl)-2-methylpentan
Rt.: 21.36 min
3. **27b**, 3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethylpentan
Rt.: 24.04 min (vergl. Seite 168)

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Verbindungen
sind in Abb. 5.5.2.3, 5.5.2.4 und 5.5.4.4 dargestellt.

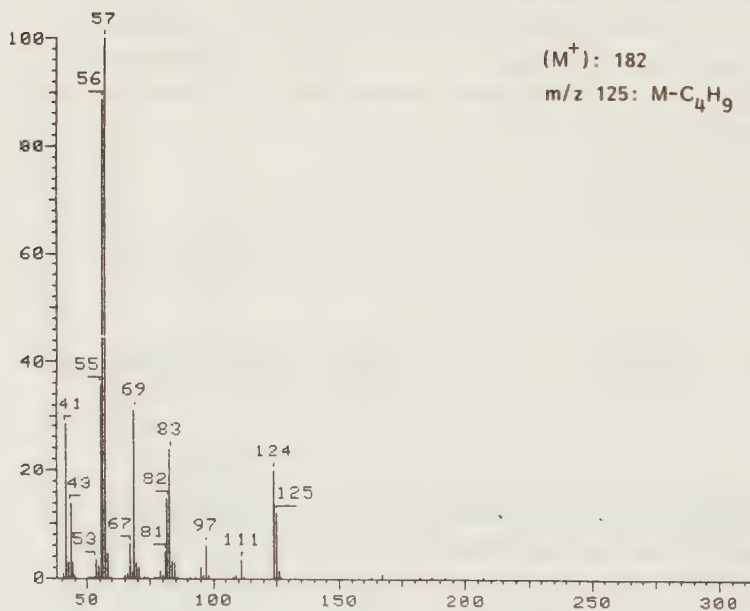


Abb. 5.5.2.3 MS 1-Cyclohexyl-2,3,3-trimethylbutan (**33**)

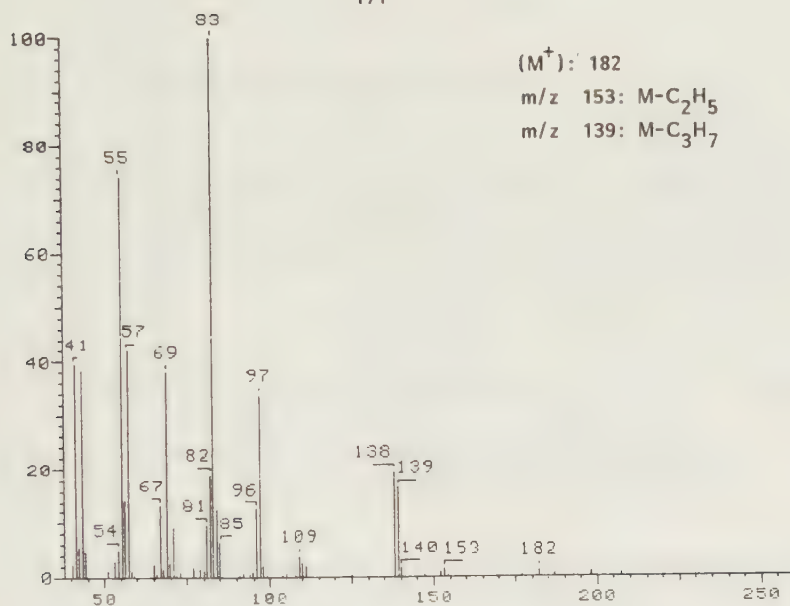


Abb. 5.5.2.4 MS 3-(Cyclohexylmethyl)-2-methylpentan (34)

Die Verbindungen 29b + 33 wurden in unabhängiger Synthese dargestellt (vergl. Abschn. 5.6.15 und 5.6.16) und massenspektrometrisch charakterisiert. Die bei der Umsetzung von 25b und nachfolgender Hydrierung erhaltenen Massenspektren der Reaktionsprodukte (Abb. 5.5.2.1 und 5.5.2.3) stimmen mit den Massenspektren der synthetisierten Substanzen überein (vergl. Abb. 5.6.15.1 und 5.6.15.2).

5.5.3 Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-methylenpentan (25b) mit Cyclopentan

Es wurden 0.2838 g (2.5 mmol) 25b in 250 ml Cyclopentan (frisch destilliert, EGA) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 350-450°C ($p = 200$ bar) umgesetzt. Reaktionszeit: 24 min.
GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 - 30 m.
42°C (10 min) --- 10 K/min --- 120°C (15 min).

- Produkt: 1. 31b, 2-(Cyclopentylmethyl)-3,3-dimethyl-1-buten
Rt.: 17.25 min
2. 32b, 3-(Cyclopentylmethyl)-2-methyl-2-penten
Rt.: 18.85 min

Massenspektrum: Die Massenspektren der identifizierten Produkte sind in Abb. 5.5.3.1 und 5.5.3.2 dargestellt.

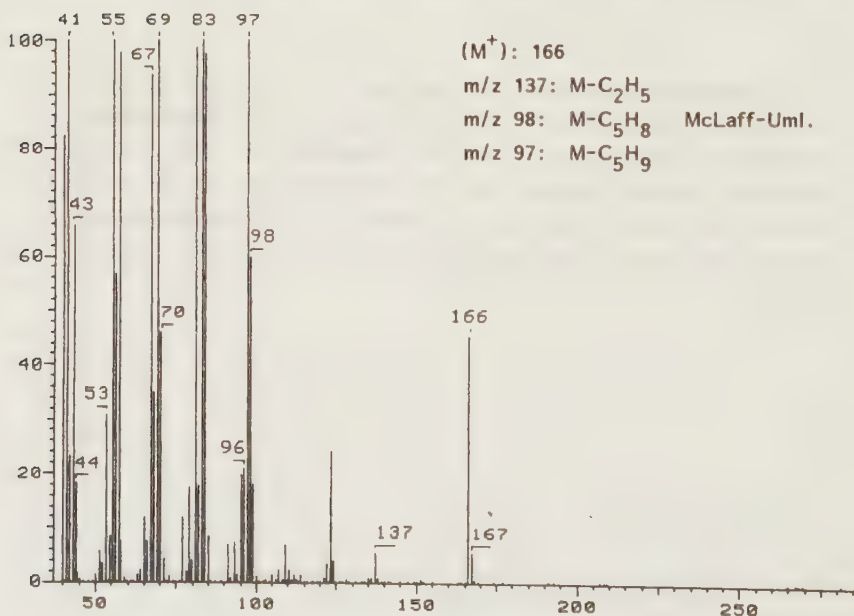


Abb. 5.5.3.1 MS 3-(Cyclopentylmethyl)-2-methyl-2-penten (32b)

5.5.4 Umsetzung von 2,2,4-Trimethyl-3-methylenpentan (25c)

Es wurden 0.6298 g (5 mmol) 25c in 500 ml Cyclohexan (frisch destilliert, Riedel de Haen) gelöst und im HP-HT-Reaktor bei Temperaturen von 350-450°C (p = 200 bar) umgesetzt. Reaktionszeit: 20.5 min. GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 - 30 m, 48°C (10 min) --- 10 K/min --- 120°C (15 min).

- Produkte: 1. Z-29c, (Z)-3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethyl-3-penten, Rt.: 23.35 min
 2. E-29c, (E)-3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethyl-3-penten, Rt.: 23.0 min
 3. 28c, 3-(Cyclohexylmethyl)-2,4-dimethyl-2-penten, Rt.: 24.1 min

Ausbeuten: siehe Tab. 3.13.1

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Produkte sind in den Abb. 5.5.4.1 - 5.5.4.3 dargestellt.

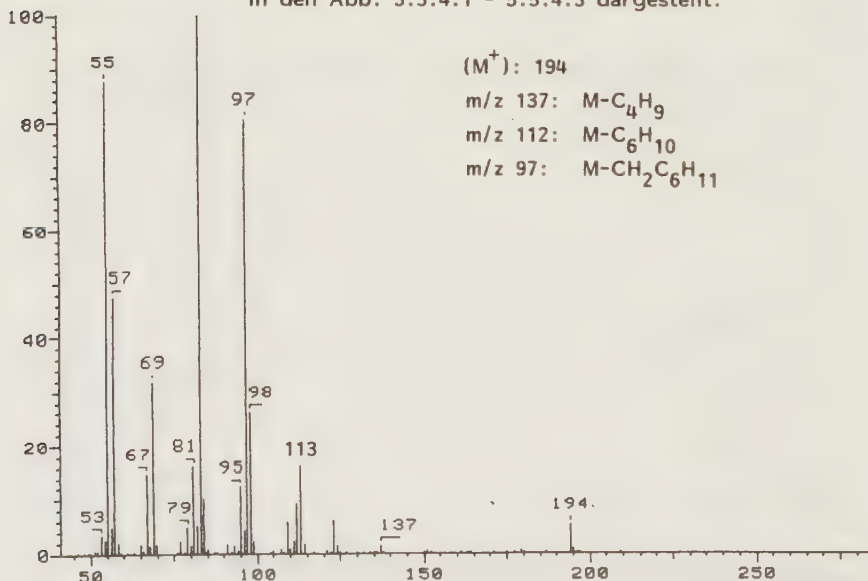


Abb. 5.5.4.1 MS (E)-3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethyl-3-penten (E-29c)

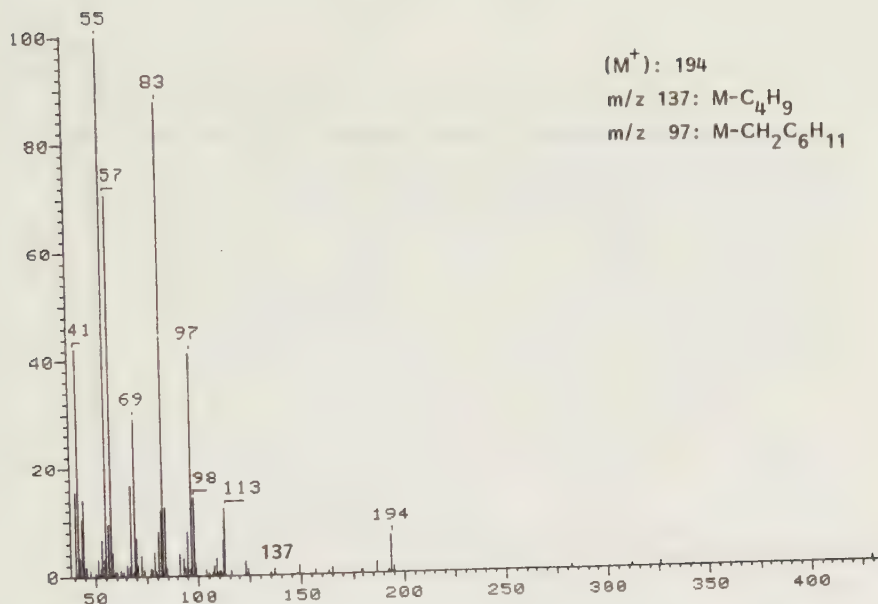


Abb. 5.5.4.2 MS (Z)-3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethyl-3-penten (Z-29c)

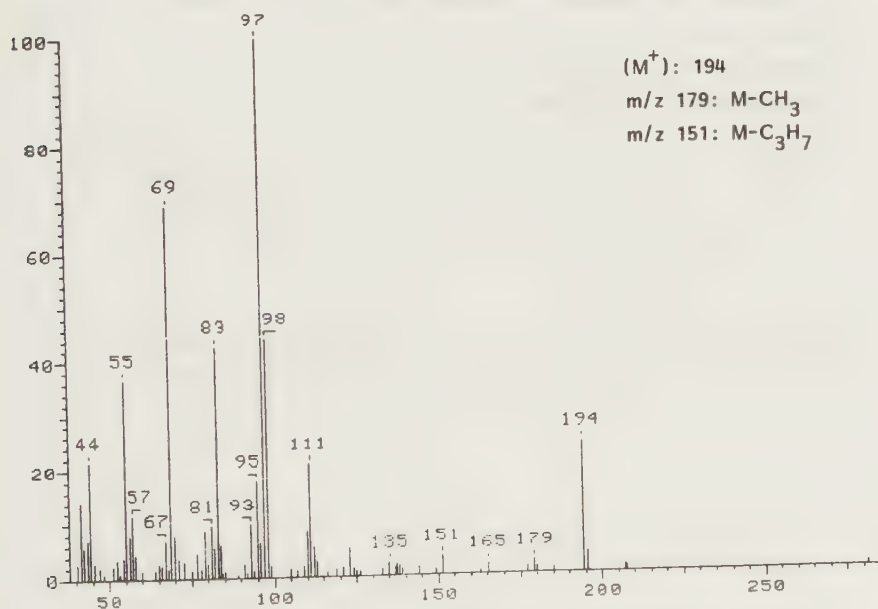
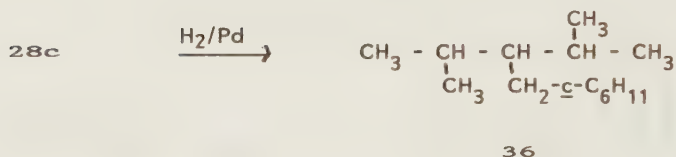
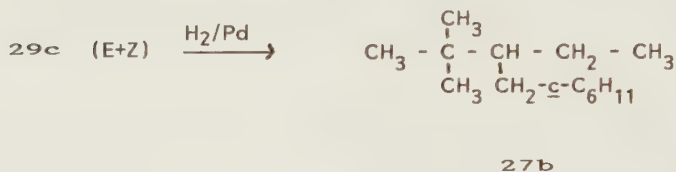


Abb. 5.5.4.3 MS 3-(Cyclohexylmethyl)-2,4-dimethyl-2-penten (28c)

Ein Teil der bei der Umsetzung von 25c erhaltenen Reaktionslösung wurde anschließend hydriert (vergl. Abschn. 5.6.16) und gaschromatographisch und massenspektrometrisch untersucht.



Es konnten die erwarteten Produkte 27b und 36 identifiziert werden.

GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 - 30 m,
45°C (10 min) --- 10 K/min --- 115°C (15 min)

- Produkt: 1. 27b, 3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethylpentan
Rt.: 24.0 min
2. 36, 3-(Cyclohexylmethyl)-2,4-dimethylpentan
Rt.: 24.7 min

Massenspektren: Die Massenspektren der identifizierten Verbindungen sind in Abb. 5.5.4.4 und 5.5.4.5 dargestellt.

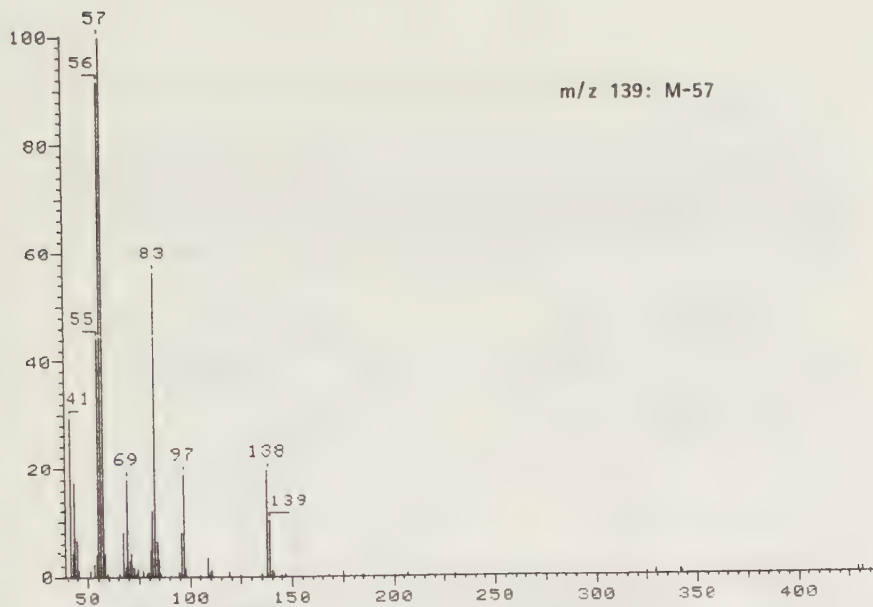


Abb. 5.5.4.4 MS 3-(Cyclohexylmethyl)-2,2-dimethylpentan (27b)

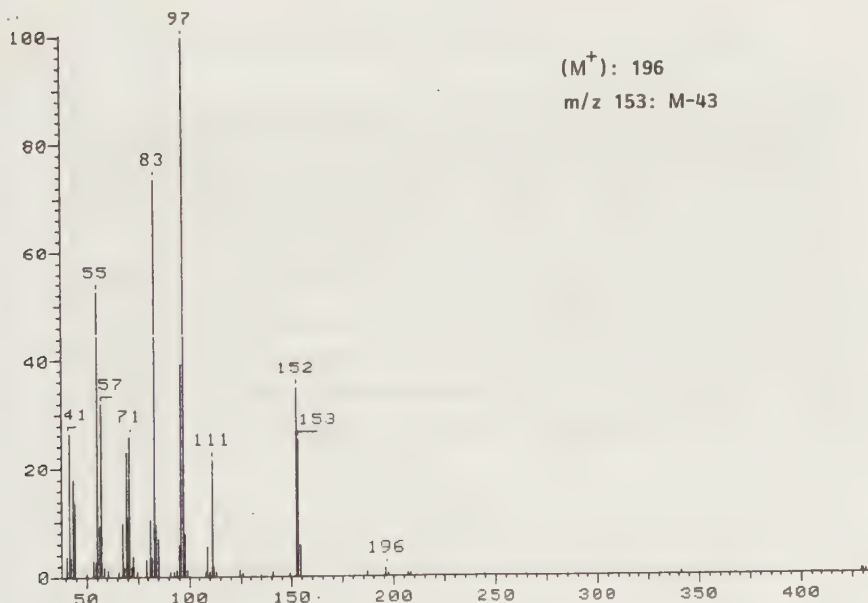
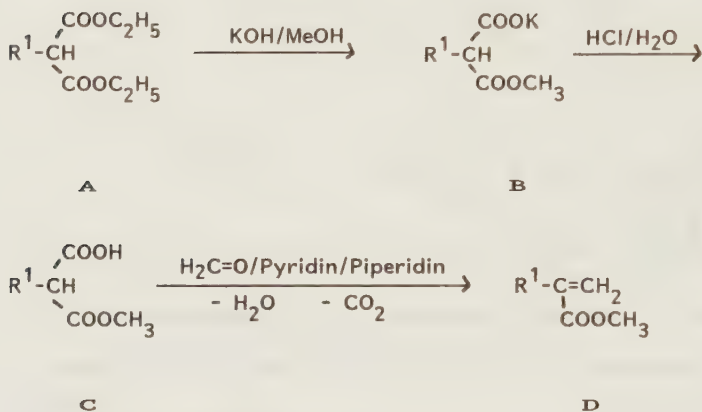


Abb. 5.5.4.5 MS 3-(Cyclohexylmethyl)-2,4-dimethylpentan (36)

5.6 Synthesen

Die Verbindungen **1a-d** und **18a** wurden nach der von *Stetter* und *Kuhlmann*⁹⁵⁾ entwickelten Methode zur Darstellung von α -Alkylacrylsäureestern synthetisiert (vergl. Abb. 5.6.1).



Die Synthese geht aus von den Diethyl-alkylmalonaten (**A**), die durch Alkylierung von Malonsäurediethylester,⁹⁶⁾ mit dem entsprechenden Alkylbromid, dargestellt wurden. Die anschließende, partielle Hydrolyse der Diethyl-alkylmalonate mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung⁹⁷⁾ führte unter gleichzeitiger Umesterung zum Kaliumsalz des Monomethyl-alkylmalonats (**B**) aus dem der Halbester (**C**) mittels Salzsäure freigesetzt wurde. Das Rohprodukt wurde anschließend mit Formaldehyd in Pyridin, in Gegenwart von Piperidin, umgesetzt,^{98,99)} wobei unter Decarboxylierung und Abspaltung von Wasser die Bildung des α -Alkylacrylsäuremethylesters (**D**) erfolgte.

5.6.1 Synthese von 2-Methylenbuttersäuremethylester (1a)

Zur Darstellung des Esters 1a wurden 37.6 g (0.2 mol) Diethylethylmalonat (A, $R^1 = C_2H_5$) in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung (150 ml MeOH; 11.2 g (0.2 mol) KOH) mit 5 g (0.17 mol) Paraformaldehyd in Pyridin nach Stetter⁹⁵⁾ umgesetzt.

Ausbeute: 12.5 g (64.5%)

Sdp. : 57-58°C/40 Torr

Lit.¹⁰⁸⁾: 119°C

n_D^{20} : 1.4221

Lit.¹⁰⁹⁾: 1.4217

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

δ (CH₃) = 0.9 - 1.1 (m, 9H)

δ (CH₂) = 2.0 (q, 2H)

δ (CH) = 2.2 (m, 1H)

δ (=CH₂) = 4.6 - 4.8 (m, 2H)

5.6.2 Synthese von 2-Methylenhexansäuremethylester (1b)

Zur Darstellung des Esters 1b wurden 43.2 g (0.2 mol) Diethyl-n-butylmalonat (A, $R^1 = n\text{-Butyl}$) in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung (150 ml MeOH; 11.2 g (0.2 mol) KOH) mit 5 g (0.17 mol) Paraformaldehyd in Pyridin umgesetzt.⁹⁵⁾

Ausbeute: 18.2 g (75.4%)

Sdp. : 50°C/10 Torr

Lit.⁹⁵⁾ : 57°C/13 Torr

Lit.¹⁰⁹⁾ : 51.5°C/12 Torr

n_D^{20} : 1.4292

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

Lit.¹⁰⁹⁾ : 1.4299

δ (CO₂CH₃) = 3.7 (s, 3H)

δ (H trans zu CO₂CH₃) = 5.4 (d, 1H)

δ (H cis zu CO₂CH₃) = 6.15 (d, 1H)

5.6.3 Synthese von 2-Methylen-4-methylvaleriansäuremethylester (1c)

Zur Darstellung des Esters 1c wurden 43.2 g (0.2 mol) Diethyl-i-butylmalonat (A, R¹ = i-Butyl) in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung (150 ml MeOH; 11.2 g (0.2 mol) KOH) mit 5 g (0.17 mol) Paraformaldehyd in Pyridin umgesetzt.⁹⁵⁾

Ausbeute: 16.5 g (68.3%)

Sdp. : 48°C/15 Torr

Lit.¹⁰⁹⁾ : 50,5°C/15 Torr

n_D^{20} : 1.4570

Lit.¹⁰⁹⁾ : 1.4467

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

δ (CO₂CH₃) = 3.75 (s, 3H)

δ (H trans zu CO₂CH₃) = 5.48 (d, 1H)

δ (H cis zu CO₂CH₃) = 6.18 (d, 1H)

MS:

m/z = 142 (5%, M⁺)

m/z = 111 (11%, M⁺ - OCH₃)

m/z = 100 (100%, M⁺ - C₃H₆)

m/z = 99 (26%, M⁺ - C₃H₇)

5.6.4 Synthese von 2-Methyl-4-phenylbuttersäuremethylester (1d)

Zur Darstellung des Esters 1d wurden 39.6 g (0.15 mol) 1,1-Dicarboxyethyl-3-phenylpropan (A: $R^1 = -CH_2CH_2C_6H_5$) in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung (100 ml MeOH; 8.4 g (0.15 mol) KOH) mit 4 g (0.13 mol) Paraformaldehyd in Pyridin umgesetzt.⁹⁵⁾

Ausbeute: 19.3 g (78.9%)

Sdp : 115°C/1 Torr

n_D^{20} : 1.5138

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS):

δ (CO_2CH_3) = 3.7 (s, 3H)

δ (H trans zu CO_2CH_3) = 5.5 (d, 1H)

δ (H cis zu CO_2CH_3) = 6.2 (d, 1H)

δ (arom) = 7.2 (m, 5H)

MS:

m/z = 190 (8%, M^+)

m/z = 159 (11%, $M^+ - OCH_3$)

m/z = 91 (100%, $M^+ - C_7H_7$)

5.6.5 Synthese von 2-Methylen-3-methylvaleriansäuremethylester (18a)

Zur Darstellung des Esters 18a wurden 54 g (0.25 mol) Diethyl-s-butylmalonat (A; R¹ = s-Butyl) in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung (160 ml MeOH, 14 g (0.25 mol) KOH) mit 6.3 g (0.21 mol) Paraformaldehyd in Pyridin umgesetzt.⁹⁵⁾

Ausbeute:	23.7 g (79.5%)	Sdp.	: 74°C/50 Torr
		Lit. ¹⁰⁹⁾	: 57°C/19 Torr
		n _D ²⁰	: 1.4301
		Lit. ¹⁰⁹⁾	: 1.4303

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

δ (CH ₂)	= 1.4 (m, 2H)
δ (CH)	= 2.6 (m, 1H)
δ (CO ₂ CH ₃)	= 3.75 (s, 3H)
δ (H trans zu CO ₂ CH ₃)	= 5.45 (d, 1H)
δ (H cis zu CO ₂ CH ₃)	= 6.15 (d, 1H)

MS:

m/z = 142	(23%, M ⁺)
m/z = 127	(56%, M ⁺ - CH ₃)
m/z = 111	(58%, M ⁺ - OCH ₃)
m/z = 83	(66%, M ⁺ - CO ₂ CH ₃)
m/z = 59	(100)

5.6.6 Edukte 1e und 1f

Die Verbindungen 2-Methylen-glutarsäuredimethylester (1e) (Sdp.: 104°C/10 Torr, n_D²⁰: 1.4448) und 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäuremethylester (1f) (Sdp.: 110°C/10 Torr, n_D²⁰: 1.447) wurden bereits früher im Arbeitskreis synthetisiert^{26,100)} und konnten nach erneuter Destillation verwendet werden.

5.6.7 Synthese von 3-Methyl-2-phenyl-1-penten (18b)

Das Alken **18b** wurde in einer *Wittig*-Reaktion^{101,102)} dargestellt.¹⁰³⁾ Zu einer Suspension von 73 g (0.2 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka) in 300 ml absolutem Ether wurden 115 ml (0.19 mol) einer 1.65 molaren n-Butyllithium-Lösung (Merck) zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 30.7 g (0.19 mol) s-Butylphenylketon, gelöst in 200 ml absolutem Ether, tropfenweise zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei ca. 50°C wurde die Reaktionslösung abgekühlt und die Etherlösung vom Niederschlag abfiltriert. Das erneut ausfallende Triphenylphosphinoxid wurde in 2N Schwefelsäure gelöst, die wäßrige Phase abgetrennt und die Etherlösung nochmals mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels und des überschüssigen Ethers wurde das Rohprodukt einer fraktionierenden Destillation unterworfen.

Ausbeute: 14.5 g (55.7%)

Sdp. : 90°C/15 Torr

Lit.¹¹⁰⁾: 82°C/10 Torr

n_D^{21} : 1.5136

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

δ (CH)	= 2.55 (m, 1H)
δ (H trans zu C ₆ H ₅)	= 4.95 (d, 1H)
δ (H cis zu C ₆ H ₅)	= 5.15 (d, 1H)
δ (arom)	= 7.2 - 7.35 (m, 5H)

MS:

m/z	= 160 (19%, M ⁺)
m/z	= 145 (27%, M ⁺ - CH ₃)
m/z	= 132 (100%, M ⁺ - C ₂ H ₄)
m/z	= 131 (96%, M ⁺ - C ₂ H ₅)

5.6.8 Synthese von 3-Methyl-2-(p-methoxy)phenyl-1-penten (18c)

Die Verbindung 18c wurde analog der in Abschn. 5.6.7 beschriebenen Synthese dargestellt.

Eingesetzte Mengen:

25 g (0.13 mol) s-Butyl-(p-methoxy)phenylketon
54 g (0.15 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka)
80 ml n-Butyllithium in Ether (1.65 molar)

Ausbeute: 13.3 g (53.8%) Sdp. : 94°C/10 Torr

n_D^{23} : 1.5259

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS):

δ (CH)	=	2.55 (m, 1H)
δ (OCH_3)	=	3.8 (s, 3H)
δ (H trans zu $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	=	4.9 (d, 1H)
δ (H cis zu $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	=	5.15 (d, 1H)
δ (arom)	=	6.9 (d, 2H)
δ (arom)	=	7.3 (d, 2H)

MS:

m/z	=	190 (56%, M^+)
m/z	=	175 (28, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$)
m/z	=	162 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$)
m/z	=	133 (70, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$)

5.6.9 Synthese von 3-Methyl-2-(p-chlor)phenyl-1-penten (18d)

Die Verbindung 18d wurde analog der in Abschn. 5.6.7 beschriebenen Darstellung von 18b synthetisiert.

Eingesetzte Mengen:

37.2 g (0.19 mol)	s-Butyl-(p-chlor)phenylketon
73 g (0.2 mol)	Methyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka)
115 ml (0.19 mol)	n-Butyllithium (1.65 molar in Ether)

Ausbeute: 14.8 g (41%)	Sdp. : 69°C/1 Torr
	n_D^{23} : 1.5288

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS):

δ (CH)	= 2.55 (m, 1H)
δ (H trans zu $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$)	= 4.95 (d, 1H)
δ (H cis zu $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$)	= 5.15 (d, 1H)
δ (arom)	= 7.2 (m, 4H)

MS:

m/z = 194	(20%, M^+)
m/z = 179	(12%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$)
m/z = 166	(100%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$)
m/z = 165	(50%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$)
m/z = 137	(28%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$)

Die bei der Darstellung der Verbindungen 18b-d eingesetzten Ketone wurden durch Oxidation des entsprechenden Alkohols mit Natriumdichromat in Schwefelsäure/Ether synthetisiert.

5.6.10 Synthese von 2-Methyl-3-methylenpentan (25a)

Die Darstellung der Verbindungen 25a-c erfolgte nach der von *Fitjer* und *Quabeck*¹⁰⁴⁾ entwickelten Methode zur Carbonylmethylierung sterisch gehinderter Ketone.

Zu einer Suspension von 22.4 g (0.2 mol) t-BuOK (Aldrich) in 400 ml absolutem Ether wurden 71.4 g (0.2 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka) gegeben (unter N₂-Atmosphäre). Nach 15 min wurde die Hauptmenge des eingesetzten Ethers (unter N₂) abdestilliert, bis die Temperatur des Rückstands ca. 40°C erreicht hatte. Anschließend wurden 19.4 g (0.194 mol) Ethylisopropylketon mittels einer Spritze vorsichtig hinzugegeben (leicht exotherme Reaktion). Die Reaktionslösung wurde 4 Std. bei ca. 45°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nun wurden 100 ml n-Pentan (Merck) und 20 ml Wasser unter heftigem Rühren hinzugefügt. Die organische Phase wurde abgetrennt und der heterogene Rückstand wurde mehrfach mit n-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt einer fraktionierenden Destillation unterworfen.

Ausbeute: 12.8 g (67.3%)

Sdp. : 92°C

Lit.¹⁰⁵⁾ : 91-93°C

n_D^{20} : 1.407

Lit.¹⁰⁵⁾ : 1.4063

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

δ (CH₃) = 0.95 - 1.1 (m, 9H)

δ (CH₂) = 1.9 - 2.15 (m, 2H)

δ (CH) = 2.2 (m, 1H)

δ (=CH₂) = 4.7 (m, 2H)

5.6.11 Synthese von 2,2-Dimethyl-3-methylenpentan (25b)

Die Verbindung 25b wurde analog dem in Abschn. 5.6.10 beschriebenen Verfahren¹⁰⁴⁾ dargestellt.

Eingesetzte Mengen:

22.4 g (0.2 mol) t-BuOK (Aldrich)

71.4 g (0.2 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka)

21.7 g (0.19 mol) t-Butylethylketon

Ausbeute: 15.3 g (71.9%)

Sdp. : 104-106°C

Lit.¹⁰⁴⁾ : 105-108°C

n_D^{20} : 1.4168

Lit.¹⁰⁶⁾ : 1.4159

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

δ (CH₂) = 1.95 - 2.2 (m, 2H)

δ (H trans) = 4.7 (d, 1H)

δ (H cis) = 4.9 (d, 1H)

5.6.12 Synthese von 2,2,4-Trimethyl-3-methylenpentan (25c)

Die Verbindung 25c wurde analog dem in Abschn. 5.6.10 beschriebenen Verfahren dargestellt.¹⁰⁴⁾ Abweichend davon wurde jedoch nicht in Ether, sondern in Benzol gearbeitet.

Eingesetzte Mengen:

14.6 g (0.13 mol) t-BuOK (Aldrich)

46.4 g (0.13 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka)

14.7 g (0.12 mol) t-Butylisopropylketon

Ausbeute: 9.1 g (62.8%)

Sdp. : 119°C

Lit.¹⁰⁷⁾ : 122°C

n_D^{20} : 1.4170

Lit.¹⁰⁷⁾ : 1.4175

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

δ (CH) = 2.3 - 2.5 (m, 1H)

δ (=CH₂) = 4.7 - 4.9 (m, 2H)

5.6.13 Synthese von 2-(Cyclohexylmethyl)-3-methyl-1-buten (29a)

Die Verbindung 29a wurde analog der in Abschn. 5.6.10 beschriebenen Synthese dargestellt.

Eingesetzte Mengen:

5.61 g (0.05 mol) t-BuOK (Aldrich)

17.9 g (0.05 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka)

8.8 g (0.048 mol) 1-Cyclohexyl-3-methylbutanon

Ausbeute: 5.9 g (68.3%)

Sdp. : 184°C

n_D^{23} : 1.4559

GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 30 m,

45°C (10 min) --- 10 K/min --- 110°C (15 min).

Rt.: 29a : 17.5 min (>98%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS):

δ (CH) = 2.0 - 2.3 (m, 1H)

δ (H trans zu i-Pr) = 4.65 (m, 1H)

δ (H cis zu i-Pr) = 4.75 (m, 1H)

MS: (vergl. Abschn. 5.5.1)

m/z = 166 (5, M^+)

m/z = 123 (6, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$)

m/z = 85 (100)

m/z = 83 (53, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$)

m/z = 69 (38, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$)

5.6.14 Synthese von 3-(Cyclohexylmethyl)-2-penten (28a)

Die Verbindung wurde nach *Fitjer*¹⁰⁴⁾ aus 1-Cyclohexyl-2-butanon und Ethyltriphenylphosphoniumbromid dargestellt. Es entstand ein Z/E-Gemisch (GC: Z-28a /8% E-28a/91%)

Eingesetzte Mengen:

11.2 g (0.1 mol) t-BuOK (Aldrich)

37.1 g (0.1 mol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka)

14.9 g (0.097 mol) 1-Cyclohexyl-2-butanon

Ausbeute: 10.8 g (67.1%)

Sdp. : 206°C

n_D^{23} : 1.4559

GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 - 30 m,
45°C (10 min) --- 10 K/min --- 110°C (15 min),
Rt.: Z-28a: 18.5 min; E-28a: 18.75 min.

MS: (vergl. Abschn. 5.5.1)

m/z = 166 (30%, M⁺)

m/z = 137 (2, M⁺-C₂H₅)

m/z = 84 (100, M⁺-C₆H₁₀) McLaff-Uml.

m/z = 83 (58, M⁺-C₆H₁₁)

m/z = 69 (52, M⁺-CH₂C₆H₁₁)

5.6.15 Synthese von 2-(Cyclohexylmethyl)-3,3-dimethyl-1-buten (29b)

Die Verbindung 29b wurde analog der in Abschn. 5.6.12 beschriebenen Synthese dargestellt.

Eingesetzte Mengen:

11.2 g (0.1 mol) t-BuOK (Aldrich)

71.4 g (0.1 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka)

16.4 g (0.09 mol) 1-Cyclohexyl-3,3-dimethylbutanon

Ausbeute: 7.8 g (48.1%)

Sdp. : 216°C

n_D^{22} : 1.4625

GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 - 30 m,
45°C (10 min) --- 10 K/min --- 115°C (15 min),
Rt.: 29b : 20.6 min.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS):

δ (CH_2) = 1.9 (d, 2H)

δ (H trans zu t-Bu) = 4.65 (s, 1H)

δ (H cis zu t-Bu) = 4.9 (s, 1H)

MS: (vergl. Abb. 5.5.2.1)

Das Massenspektrum der Verbindung 29b ist in Abb. 5.6.15.1 dargestellt.

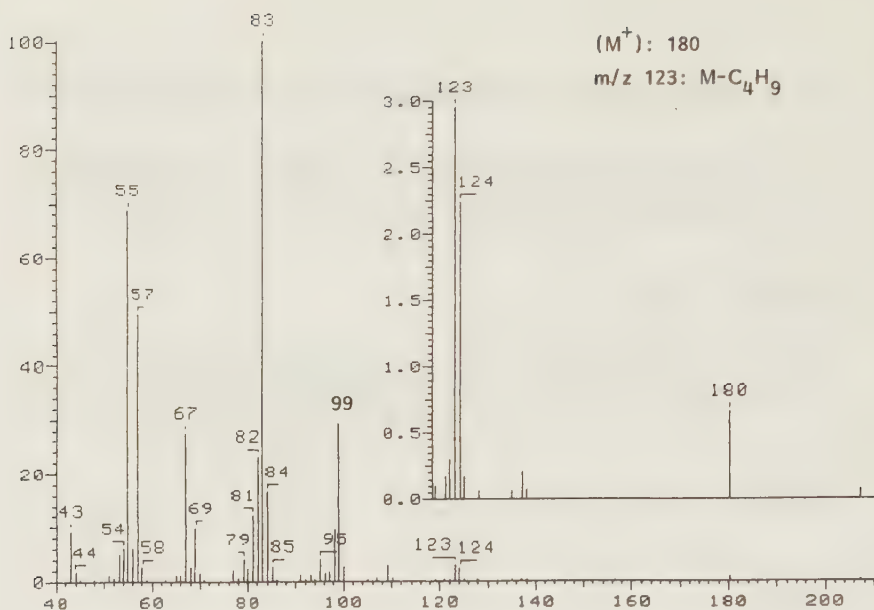


Abb. 5.6.15.1 MS 2-(Cyclohexylmethyl)-3,3-dimethyl-1-buten (29b)

Eine geringe Menge der dargestellten Verbindung 29b wurde anschließend in Cyclohexan gelöst und hydriert (vergl. Abschn. 5.6.16).

Das erhaltene Produkt 1-Cyclohexyl-2,3,3-trimethylbutan (33) wurde gaschromatographisch und massenspektrometrisch identifiziert.

GC-Bedingungen: Kapillarsäule DB1 - 30 m,
45°C (10 min) --- 10 K/min --- 115°C (15 min)

Produkt: 33, 1-Cyclohexyl-2,3,3-trimethylbutan
Rt.: 20.78 min

MS (vergl. Abb. 5.5.2.3): Das Massenspektrum der Verbindung 33 ist in Abb. 5.6.16.2 dargestellt.

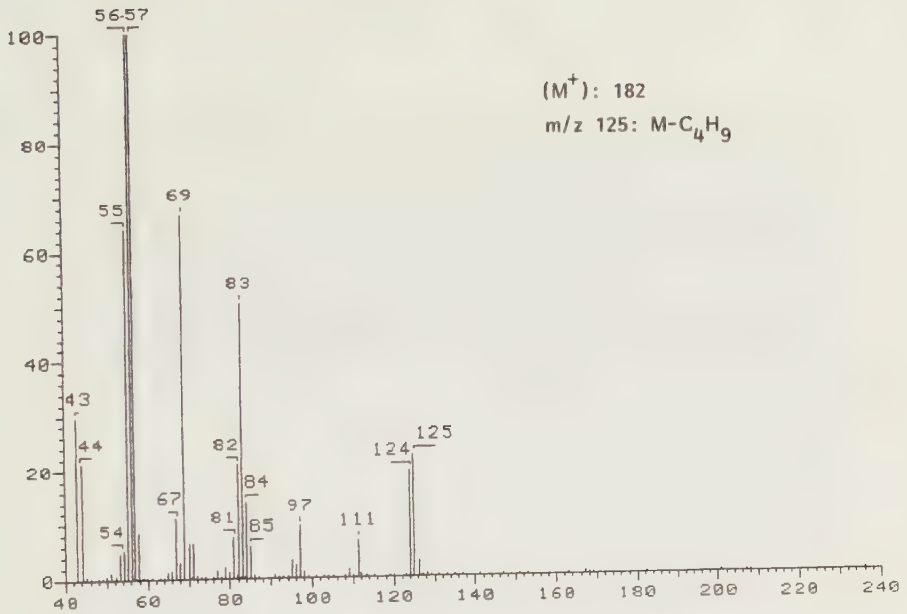


Abb. 5.6.15.2 MS 1-Cyclohexyl-2,3,3-trimethylbutan (33)

5.6.16 Hydrierung von Reaktionslösungen und Vergleichssubstanzen

2 ml der Reaktionslösung bzw. 2 ml einer 0.01 molaren Lösung der entsprechenden Reinsubstanz in Cyclohexan werden unter Argonatmosphäre mit einer Spatelspitze Hydrierkatalysator (Palladium auf Aktivkohle, 10%) versetzt. Anschließend wird die Lösung mit Wasserstoff begast (Hydrierapparatur, 2 bar H_2 , Raumtemperatur). Nach 24 h wird der Katalysator abfiltriert und die Lösung wird zur GC- und GC-MS-Analyse eingesetzt.

6. Literaturverzeichnis

- 1) E.S. Huyser, Free Radical Chain Reactions, S. 211, Wiley, New York, 1970.
- 2) M. Ramaiah, Tetrahedron **43**, 3541 (1987).
- 3) Y. Araki, T. Endo, M. Tanji, J. Nagasawa, Y. Ishido, Tetrahedron Letters **29**, 351 (1988).
- 4) W. Hartwig, Tetrahedron **39**, 2609 (1983).
- 5) D.H.R. Barton, W.B. Motherwell, A. Stange, Synthesis, 743 (1981).
- 6) D.H.R. Barton, S.W. McCombie, J. Chem. Soc. Perk. I, 1574 (1975).
- 7) D.H.R. Barton, W. Hartwig, R.S. Hay Motherwell, W.B. Motherwell, A. Stange, Tetrahedron Letters **23**, 2019 (1982).
- 8) D.H.R. Barton, W.B. Motherwell, Pure & Appl. Chem. **53**, 15 (1981).
- 9) S. Umezawa, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **30**, 111 (1974).
- 10) J. Thiem, H. Karl, Chem. Ber. **113**, 3039 (1980).
- 11) S. Hanessian, Adv. Carbohydr. Chem. **21**, 143 (1966); R.F. Butterworth, S. Hanessian, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **26**, 279 (1971).
- 12) a) D.H.R. Barton, R. Subramanian, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 867 (1976);
b) D.H.R. Barton, R.V. Stick, J. Chem. Soc. Perk. I, 1773 (1975);
c) D.H.R. Barton, R. Subramanian, J. Chem. Soc. Perk. I, 1718 (1977).
- 13) D.H.R. Barton, W.B. Motherwell in Organic Synthesis Today and Tomorrow, B.M. Trost, C.R. Hutchinson, Pergamon Pres, Oxford 1984.
- 14) K. Tatsuta, K. Akimoto, M. Kinoshita, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6116 (1979).
- 15) J.A. Kerr, A.C. Lloyd, Quart. Rev. **22**, 549 (1968).

- 16) C. Walling in *Free Radicals*, J.K. Kochi, Ed., Wiley + Sons, New York, Vol. II, S. 683.
- 17) A.L.J. Beckwith, *Tetrahedron* **37**, 3073 (1981).
- 18) J.M. Tedder, *Angew. Chem.* **94**, 433 (1982).
- 19) B. Giese, *Angew. Chem.* **95**, 771 (1983).
- 20) J.M. Tedder, *Tetrahedron* **38**, 313 (1982).
- 21) C. Rüchardt, *Topics in Current Chem.* **88**, 1 (1980).
- 22) A.D. Davies, B. Muggleton, B.P. Roberts, M.-W. Tse, J.N. Winter, *J. Organomet. Chem.* **118**, 289 (1976).
- 23) Ph.J. Baker, J.N. Winter in S. Patai, Ed., *The Chemistry of the Metal-Carbon-Bond*, Vol. 2, S. 190, Wiley, Chichester 1985.
- 24) P. Köll, J.O. Metzger, *Angew. Chem.* **90**, 802 (1978).
- 25) J.O. Metzger, J. Hartmanns, D. Malwitz, P. Köll in *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, Ed. M.E. Paulaitis, J.M.L. Penninger, R.D. Gray und P. Davidson, S. 515, Ann Arbor Science, Ann Arbor 1983.
- 26) J. Hartmanns, K. Klenke, J.O. Metzger, *Chem. Ber.* **119**, 488 (1986).
- 27) J.O. Metzger, *Habilitationsschrift*, Universität Oldenburg 1983.
- 28) J.O. Metzger, *Angew. Chem.* **95**, 914 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 889 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1256.
- 29) J.A. Kerr, M.J. Parsonage, *Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions*, Butterworths, London 1972.
- 30) E.S. Huyser, *Free Radical Chain Reactions*, S. 228, Wiley, New York 1970.
- 31) C. Walling, A. Padwa, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1593 (1963).
- 32) C. Walling, J.A. McGuiness, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2053 (1969).
- 33) J.K. Kochi, *Free Radicals*, J.K. Kochi, Ed., Wiley + Sons, New York, Vol. I, S. 101.

- 34) J.A. Kerr in R.C. Weast (Hrsg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66. Aufl., Boca Raton: CRC Press, 1985, S. F 185.
- 35) C. Rüchardt, Die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, das Rückgrat der organischen Chemie, und ihre Grenzen, S. 67, Springer-Verlag, Berlin 1984.
- 36) W. Tsang, J. Am. Chem. Soc. **107**, 2872 (1985).
- 37) W. Hase, H. Schlegel, J. Phys. Chem. **86**, 3901 (1982).
- 38) K. Riemenschneider, H.M. Bartels, R. Dornow, E. Drechsel-Grau, W. Eichel, H. Luthe, Y.M. Matter, W. Michaelis, P. Boldt, J. Org. Chem. **52**, 205 (1987).
- 39) F.R. Mayo, C. Walling, Chem. Rev. **46**, 191 (1950).
- 40) W.A. Waters, Trans Faraday Soc. **37**, 771 (1941).
- 41) a) C.C. Price, J. Polym. Sci. **1**, 83 (1946);
b) T. Alfrey, C.C. Price, J. Polym. Sci. **2**, 101 (1947).
- 42) W.P. Neumann, W. Uzick, A. Zarkadis, J. Chem. Soc. **108**, 3762 (1986)
- 43) a) D.C. Nonhebel, J.C. Walton, Free Radical Chemistry, Cambridge University Press, London 1974;
b) J.M. Tedder, Reactivity and Mechanism in Polymer Chemistry, Ed., A.D. Jenkins, A. Ledwith, Ed., Wiley London 1974.
- 44) J.M. Tedder, J.C. Walton, Tetrahedron **36**, 701 (1980).
- 45) J.M. Tedder, J.C. Walton, Acc. Chem. Res. **9**, 183 (1976).
- 46) J.N. Cape, A.C. Greig, J.M. Tedder, J.C. Walton, J. Chem. Soc. Faraday I, **71**, 592 (1975).
- 47) B. Giese, J. Meixner, Chem. Ber. **114**, 2138 (1981).
- 48) D.G.L. James, D. MacCallum, Can. J. Chem. **43**, 633 (1965).
- 49) a) F. Leavitt, M. Levy, M. Szwarc, V. Stannett, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5493 (1955);
b) M. Feld, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3791 (1960).
- 50) B. Giese, G. Kretzschmar, J. Meixner, Chem. Ber. **113**, 2787 (1980).

- 51) B. Giese, J. Meixner, *Angew. Chem.* **89**, 178 (1977).
- 52) B. Giese, *Angew. Chem.* **89**, 162 (1977).
- 53) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* **14**, 69 (1977).
- 54) T. Caronna, A. Citterio, M. Ghirardini, F. Minisci, *Tetrahedron* **33**, 793 (1977).
- 55) J.A. Baban, B.P. Roberts, *J. Chem. Soc. Comm.*, 373 (1979).
- 56) I. Flemming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley, London 1976.
- 57) A. Citterio, F. Finisci, O. Porta, G. Sesana, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7960 (1977).
- 58) B. Giese, J. Meixner, *Angew. Chem.* **91**, 167 (1979).
- 59) K.N. Houk, M.N. Paddon-Row, D.C. Spellmeyer, N.G. Rondan, S. Nagase, *J. Org. Chem.* **51**, 2874 (1986).
- 60) J.A. Pople, R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- 61) a) J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3322 (1956);
b) F. Carrock, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4138 (1959).
- 62) D.G.L. James, D. MacCallum, *Can. J. Chem.* **43**, 640 (1965).
- 63) B. Giese, S. Lachhein, *Chem. Ber.* **118**, 1616 (1985).
- 64) B. Giese, S. Lachhein, *Angew. Chem.* **93**, 1016 (1981).
- 65) S. Lachhein, *Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt* 1982.
- 66) A.R. Bader, R.P. Buckley, F. Leavitt, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5621 (1957).
- 67) B. Giese, G. Kretzschmar, *Chem. Ber.* **115**, 2012 (1982).
- 68) K. Klenke, *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* 1983.
- 69) J.O. Metzger, K. Klenke, J. Hartmanns, D. Eisermann, *Chem. Ber.* **119**, 508 (1986).
- 70) M.J.S. Dewar, S. Olivella, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5290 (1978).
- 71) K. Münger, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kin.* **17**, 809 (1985).

- 72) N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8127 (1977).
- 73) Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Department of Chemistry, QCPE Program No. 395
- 74) F.D. Greene, M.L. Savitz, F.D. Osterholz, H.H. Lau, W.N. Smith, P.M. Zanet, J. Org. Chem. **28**, 55 (1963).
- 75) J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1193 (1962).
- 76) K.Y. Choo, S.W. Benson, Int. J. Chem. Kin. **13**, 833 (1981).
- 77) P. Gray, A. Williams, Chem. Rev. **59**, 239 (1959).
- 78) X.-K. Jiang, X.-Y. Li, K.-Y. Wang, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 745 (1986).
- 79) J.A. Kerr, J.P. Wright, Int. J. Chem. Kin. **16**, 1321 (1984).
- 80) D.H. Hoare, W.A. Waters, J. Chem. Soc., 2252 (1964).
- 81) J.D. Bacha, J.K. Kochi, J. Org. Chem. **30**, 3272 (1965).
- 82) J.K. Kochi, Free Radicals, J.K. Kochi, Ed., Wiley + Sons, New York, Vol. II, S. 685.
- 83) C. Walling, J.A. McGuiness, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2053 (1969).
- 84) K. Ebert, H. Ederer: Computeranwendungen in der Chemie, Weinheim, Verlag Chemie, 1983, S. 189.
- 85) J. Hartmanns, Dissertation, Universität Oldenburg, 1985.
- 86) R. Hilbert, K. Tödheide, E.U. Frank, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **85**, 636 (1981).
- 87) Rizeq Taiani, Experimentelle pvT-Daten, Zustandsgleichungen und Thermodynamische Funktionen von Methanol, Dissertation Universität Karlsruhe 1976.
- 88) A.M. Kerimov, T.A. Apaev, Svoistra Veschestr. Mater (Thermophys. Prop. of Subst.) **5**, 26 (1972).
- 89) Autorenkollektiv, Berechnungen thermodynamischer Stoffwerte von Gasen und Flüssigkeiten, Leipzig, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, 1966.

- 90) W. Jennings: Gas Chromatography with Capillary Columns, 2. Aufl., New York: Academic Press, 1980, S. 77.
- 91) G. Spiteller: Massenspektroskopische Strukturanalyse Organischer Verbindungen, Weinheim, Verlag Chemie, 1966, S. 179.
- 92) E. Steinhagen, S. Abrahamson, F.W. McLafferty: Registry of Mass Spectral Data, New York, Wiley, 1974.
- 93) D.H. Williams, I. Fleming: Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl., Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1975, S. 190.
- 94) R. Kaiser: Chromatographie in der Gasphase, 2. Aufl., Bd. IV, S. 211, Bibliographisches Institut Mannheim, Zürich 1969.
- 95) H. Stetter, H. Kuhlmann, Synthesis 1979. 27.
- 96) Organikum, 15. Aufl., S. 600, VEB Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 97) D.S. Breslow, E. Baumgarten, C.R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. 66, 1286 (1944).
- 98) G. Jones, Org. Reactions 15, 204 (1966).
- 99) Organikum, 15. Aufl., S. 572, VEB Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 100) J.O. Metzger, F. Bangert, unveröffentlicht.
- 101) H. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).
- 102) J. Maerker, Org. Reactions 14, 270 (1965).
- 103) S. Lübben, Studienarbeit, Universität Oldenburg 1986.
- 104) L. Fitjer, U. Quabeck, Synthetic Comm. 15, 855 (1985).
- 105) S. Searles, J. Org. Chem. 24, 1839 (1959).
- 106) G.J. Abruscato, R.G. Binder, T.T. Tidwell, J. Org. Chem. 37, 1787 (1972).
- 107) H. Pomerantz, J. Res. Bur. Stand. 42, 617 (1949).

- 108) Iwakura et al., J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 80, 502 (1959).
- 109) K. Chikanishi, T. Tsuruta, Makromol. Chem. 81, 198 (1965).
- 110) H. Westmijze, H. Kleijn, P. Vermeer, Tetrahedron Lett., 2023 (1977).

DANK

Ich danke Herrn F. Bangert für die Hilfsbereitschaft und die stete Unterstützung bei der Lösung analytisch-technischer Probleme.

Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Herrn Dipl.-Ing. W. Schwarting gilt mein besonderer Dank für die Aufnahme der Massenspektren.

Ich danke Herrn Dipl.-Chem. K.F. Leisinger für die Bereitschaft zur Diskussion.

Ich bedanke mich bei Frau Dipl.-Chem. D. Eisermann, Herrn Dr. J. Hartmanns und Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Meyer für hilfreiche Anregungen und Diskussionen.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Dr. D. Malwitz für sein Engagement und seine stete Hilfsbereitschaft.

Ich bedanke mich bei Frau R. Raphael für die tatkräftige Unterstützung bei der Ausgestaltung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. P. Köll gilt mein besonderer Dank für die wissenschaftliche Begleitung meiner Ausbildung und die stete Bereitschaft zur Diskussion.

Lebenslauf

22. März	1954	geboren in Bremen (Vater: Arnold Klenke, kfm. Angestellter, Mutter: Helga Klenke, geb. Sprenger- Boecker, Verwaltungsangestellte)
April	1960	Einschulung in die Grundschule Kirch- huchting, Bremen
April	1964	Wechsel auf das Gymnasium am Leibnitz- paltz, Bremen
Juni	1967	Wechsel auf das Gymnasium Huckelriede, Bremen
22. Mai	1973	Schulabschluß mit dem Zeugnis der Reife
01. Juli 31. März	1973/ 1975	Wehrdienst als Soldat auf Zeit
15. Okt.	1975	Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität Oldenburg
29. Sept.	1978	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
30. Juni	1983	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
01. Juli 31. Mai	1983/ 1984	Akademischer Tutor im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
01. Juni 30. Nov.	1984/ 1987	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg

